

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE, MINERALOGIE  
UND PETROGRAPHIE / ABTEILUNG A

# ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE

KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK,  
KRISTALLCHEMIE

BEGRÜNDET VON P. v. GROTH

UNTER MITWIRKUNG VON

G. AMINOFF-STOCKHOLM, SIR W. H. BRAGG-LONDON, W. L. BRAGG-MANCHESTER,  
V. M. GOLDSCHMIDT-OSLO, K. HONDA-SENDAI, F. M. JAEGER-GRONINGEN, A. JOFFÉ-  
LENINGRAD, ST. KREUTZ-KRAKAU, SIR H. A. MIERS-LONDON, C. PALACHE-CAMBRIDGE  
(MAAS.), W. J. VERNADSKY-LENINGRAD, R. W. G. WYCKOFF-PRINCETON N. Y.

herausgegeben von

P. Niggli

P. P. Ewald / K. Fajans / M. v. Laue

BAND 96

1937

---

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H. / LEIPZIG

---

Reprinted with the permission of Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt

JOHNSON REPRINT  
CORPORATION

111 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10003

JOHNSON REPRINT  
COMPANY LIMITED

Berkeley Square House, London, W. 1

# Inhaltsverzeichnis des 96. Bandes.

## Heft 1. (Ausgegeben im Februar 1937.)

	Seite
<i>S. H. Yü</i> (Manchester), Theory and Design of the Cam of an Oscillating Crystal X-ray Spectrograph. (With 2 figures) . . . . .	1
<i>Hugo Strunz</i> (München), Titanit und Tilasit. Über die Verwandtschaft der Silikate mit den Phosphaten und Arsenaten. (Mit 1 Textfigur) . . .	7
<i>W. Minder</i> (Bern), Zur Kenntnis der Alkaliferrihexafluoride . . . . .	15
<i>A. J. Bradley and S. S. Lu</i> (Manchester), The Crystal Structures of $Cr_2Al$ and $Cr_5Al_8$ . (With 10 figures) . . . . .	20
<i>E. Ernst</i> (Münster i. W.), Beitrag zur Frage der Abhängigkeit der Verschiebungsgeschwindigkeiten der Flächen eines wachsenden Kristalles von seinen Begrenzungselementen. (Mit 16 Textfiguren) . . . . .	38
<i>F. Haag</i> (Stuttgart-Degerloch), Die Polygone der Ebenenteilungen. (Mit 4 Textfiguren) . . . . .	78
<i>Gilbert Greenwood</i> (London), The Pyroelectric Behaviour of Pieric Acid Crystals. (With 1 figure) . . . . .	81

### Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:

<i>K.-H. Riewe</i> (Berlin-Wilmersdorf), Mathematisches zur Theorie des Kristallformfaktors . . . . .	85
<i>Bücherbesprechungen</i> . . . . .	87

## Heft 2/3. (Ausgegeben im März 1937.)

<i>Paul Niggli</i> (Zürich), Über die chemische Zusammensetzung der Alkaliglimmer. (Mit 3 Textfiguren) . . . . .	89
<i>S. Banerjee and A. C. Guha</i> (Calcutta), Crystal Structure of Triphenylene, $C_{18}H_{12}$ . . . . .	107
<i>H. Seifert</i> (Berlin), Über regelmäßige Verwachsungen und anomale Mischkristalle im System $KClO_3$ — $KMnO_4$ und über ihre Bedeutung für die allgemeine Theorie solcher Verwachsungen. (Mit 13 Textfiguren) . .	111
<i>W. H. Taylor</i> (Manchester), An X-ray Examination of $\beta$ -Carotene . . . .	150
<i>Walter Rix</i> (Greifswald), Über Kristallisation im elektrischen Feld. (Mit 11 Textfiguren) . . . . .	155
<i>M. J. Buerger and M. C. Bloom</i> (Cambridge, Massachusetts, U.S.A.), Crystal Polymorphism. (With 2 figures) . . . . .	182
<i>F. A. Bannister</i> (London), The Discovery of Braggite . . . . .	201
<i>T. F. Gaskell</i> (Cambridge, England), The Structure of Braggite and Palladium Sulphide. (With 12 figures) . . . . .	203



W. Boas (Zürich), Röntgenographische Untersuchung der Gitterstörungen in deformiertem Gold . . . . .	214
--	-----

*Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:*

A. Ganguli (Chandernagore), Note on Adsorption and abnormal Properties of Crystals . . . . .	225
H. A. Klasens, W. G. Perdok and P. Terpstra (Groningen), Crystallography of Strontium Oxalate. (With 4 figures) . . . . .	227
Bücherbesprechung . . . . .	231
Eingegangene Bücher . . . . .	232
Strukturbericht: 7. Titelsammlung (16. Dezember 1936 bis 15. Februar 1937) . . . . .	233

**Heft 4. (Ausgegeben im April 1937.)**

Haymo Heritsch (Graz), Ein Beitrag zur Morphologie des Axinites. I. Die Vizinalität an den Flächen des Axinites. (Mit 14 Textfiguren) . . . . .	249
G. L. Clark, F. F. Riecken and D. H. Reynolds (Illinois), X-Ray Diffraction Studies of two-micron Fractions of some Genetic Soil Profiles. (With 18 figures) . . . . .	273
Kurt Huber (Bern), Prinzipien der Metallformung bei Reaktionen in der Gasphase. Versuche über die Reduktion von Kupferhalogeniden mit Wasserstoff. (Mit 23 Textfiguren) . . . . .	287
Robert B. Hull and Victor Hicks (Pittsburgh), A Universal X-Ray Photogoniometer. (With 7 figures) . . . . .	311

*Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:*

G. L. Clark, R. E. Grim and W. F. Bradley (Illinois), Notes on the Identification of Minerals in Clays by X-ray Diffraction. (With 4 figures) . . . . .	322
L. Tokody (Budapest), Cerussit von Felsőbánya und Almásbánya. (Mit 2 Textfiguren) . . . . .	325
Max Perutz (Cambridge, England), Umkristallisieren von kleinen Mengen. (Mit 2 Textfiguren) . . . . .	328
O. Kraus (München), Untersuchungen über das Kristallgitter von Heteropolysäuren und deren Salzen. 4. Mitteilung: Molekülgröße und Kristallgitter des triklinen Eisensilikowolframats, $FeH(SiW_{12}O_{40}) \cdot 20H_2O$ . . . . .	330
Bücherbesprechung . . . . .	336

**Heft 5. (Ausgegeben im Mai 1937.)**

Haymo Heritsch (Graz), Ein Beitrag zur Morphologie des Axinites. II. Formendiskussion. (Mit 1 Textfigur) . . . . .	337
M. Berek (Wetzlar), Über den Einfluß der Oberflächenschichten bei senkrechtem Lichteinfall auf die Bestimmung der optischen Eigenschaften der Kristalle im Auflicht. (Mit 1 Textfigur) . . . . .	357
M. C. Bloom and M. J. Buerger (Cambridge, Massachusetts, U.S.A.), On the Genesis of Polymorphous Forms — $Sb_2O_3$ . (With 1 figure) . . . . .	365
W. Büssemer und P. Gallitelli (Berlin-Dahlem), Zur Struktur des Calciumsulfat-Halbhydrats $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ . (Mit 1 Textfigur) . . . . .	376

*Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:*

<i>B. Goßner</i> (München), Über das Kristallgitter des Calciumjodates und seine Beziehungen zu jenem des Kaliumjodates . . . . .	381
<i>Maurice L. Huggins</i> (Rochester, N.Y.), The Crystal Structures of Marcasite, Arsenopyrite, and Loellingite . . . . .	384
<i>Willi Kleber</i> (Heidelberg), Zur Kristallmorphologie von Ammoniumazid, $NH_4 \cdot N_3$ . (Mit 4 Textfiguren) . . . . .	386
<i>S. v. Gliszczynski</i> und <i>E. Stoicovici</i> (Cluj, Rumänien), Über orientierte Verwachsungen von Covellin auf Zinkblende. (Mit 3 Textfiguren) . . .	389
<i>Bücherbesprechungen</i> . . . . .	395
<i>Eingegangene Bücher</i> . . . . .	396
<i>Strukturbericht: 8. Titelsammlung (16. Februar 1937 bis 15. April 1937)</i> . .	397

**Heft 6. (Ausgegeben im Juni 1937.)**

<i>P. Kokkoros</i> (Athen, z. Z. in Leipzig), Über die Struktur von Adamin. (Mit 3 Textfiguren) . . . . .	417
<i>A. F. Wells</i> (Cambridge), The Crystal Structures of the Mercury <i>n</i> -alkyl Mercaptides. (With 8 figures) . . . . .	435
<i>A. F. Wells</i> (Cambridge), A Note on Absorption and Weissenberg Photographs. (With 4 figures) . . . . .	451
<i>W. Nieuwenkamp</i> (Utrecht), Über die Struktur von Hoch-Cristobalit. (Mit 3 Textfiguren) . . . . .	454
<i>C. D. West</i> (Cambridge), Sulfur-Iodide Crystals $RJ_3 \cdot 3S_8$ : Structure Unit and Optical Properties . . . . .	459
<i>Josef Müller-Strobel</i> (Schlieren, Zürich), Diffusionserscheinungen und Temperaturfelder bei erstarrenden Schmelzen. (Mit 9 Textfiguren) . . . .	466
<i>Linus Pauling</i> and <i>J. Sherman</i> (Pasadena), The Crystal Structure of Aluminium Metaphosphate, $Al(PO_3)_3$ . (With 2 figures) . . . . .	481
<i>B. Goßner</i> (München), Über Sulfate und Phosphate mit ähnlichem Kristallgitter . . . . .	488
<i>Vivian A. Johnson</i> (Lafayette, Ind.), The Mathematical Expression of Charge Distribution in a Space Lattice. (With 1 figures) . . . . .	493
<i>E. A. Owen</i> and <i>E. W. Roberts</i> , <i>M. Sc.</i> (Bangor), The Crystal Parameters of Osmium and Ruthenium at Different Temperatures . . . . .	497

*Kürzere Originalmitteilungen und Notizen*

<i>R. Stevenson Bradley</i> (Leeds), Experiments on the Range of Surface Forces. (With 5 figures) . . . . .	499
<i>L. Chrobak</i> (Kraków, Polen), A Note on "The Employment of Contoured Graphs of Structure-Factor in Crystal Analysis" . . . . .	503
<i>H. Strunz</i> (Berlin), Über Kristallographie und chemische Zusammensetzung von Lawsonit und Lievrit . . . . .	504
<i>Bücherbesprechung</i> . . . . .	507
<i>Autorenregister zu Band 96</i> . . . . .	510
<i>Sachregister zu Band 96</i> . . . . .	511

---

First reprinting, 1965, Johnson Reprint Corporation

Printed in Germany

Lessing-Druckerei Wiesbaden



# Theory and Design of the Cam of an Oscillating Crystal X-ray Spectrograph.

By S. H. Yü, The Physical Laboratories, The University of Manchester.

## Introduction.

The mechanism of an oscillating crystal X-ray spectrograph for converting the rotational motion of a motor or clockwork to the oscillatory motion of a goniometer head supporting the crystal, consists of an arm of constant length and a cam whose shape is to be investigated here. The arrangement of these parts is diagrammatically shown in Figure 1.

The loop  $APB$  represents the outline of the edge of the cam which is fastened at the point  $O$  to a vertical axis transmitting the rotation of the motor or clockwork. The bending curve joining the two points  $C$  and

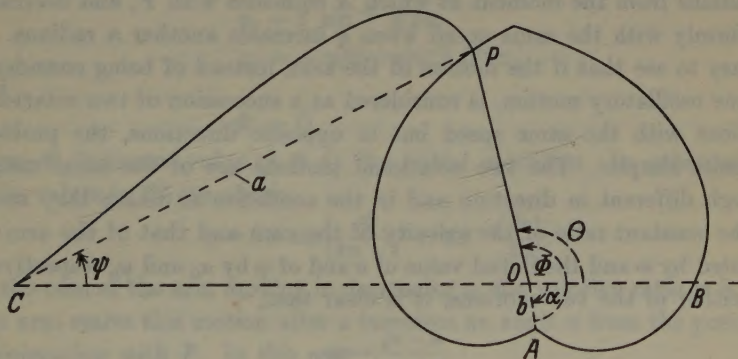


Fig. 1.

$P$  represents the oscillating arm of which one end is in contact with the edge of the cam at  $P$ , while the other end is connected at  $C$  to another vertical axis carrying the crystal. A dotted straight line called  $CP$  is drawn between  $C$  and  $P$ , whose length is denoted by  $a$ . The distance between  $O$  and  $C$ , the points of intersection of the two axes with the plane of the diagram, is equal to the length  $CP$ , that is  $a$ . Then the mechanical condition which should be fulfilled for designing the shape of the cam is that when the cam rotates one revolution about  $O$  with a uniform angular velocity, the arm should complete one oscillation between two extreme positions about  $C$  with a uniform angular speed, the amplitude of the oscillation being a specified value.

### Theory.

Draw dotted line  $COB$  through  $C$  and  $O$  in Figure 1, the points and therefore the line being fixed in space. Let the angle between  $CP$  and  $CB$  be denoted by  $\psi$ . Draw the line  $OP$  whose length is designated by  $\rho$ . Let the angle between  $OB$  and  $OP$  be denoted by  $\theta$ .  $A$  is such a point on the edge of the cam that when  $A$  becomes the point  $P$  owing to the movement of the cam, the angle  $\psi$  becomes minimum, that is to say, the arm is at one of its two extreme positions, its other extreme position having  $\psi$  maximum. Draw the dotted line  $OA$  which is on the cam and so turns with the cam. Let the angle between  $OB$  and  $OA$ , and that between  $OA$  and  $OP$  be denoted by  $\alpha$  and  $\Phi$  respectively; the positive direction of these angles are indicated by the arrow heads in the diagram. Then the fundamental condition mentioned above for designing the shape of the cam is equivalent to the statement that if  $\alpha$  changes uniformly in one direction,  $\psi$  increases uniformly when  $\alpha$  increases an angle  $\pi$  radians from the moment at which  $A$  coincides with  $P$ , and decreases uniformly with the same speed when  $\alpha$  increases another  $\pi$  radians. It is easy to see that if the motion of the arm, instead of being considered as one oscillatory motion, is considered as a succession of two rotational motions with the same speed but in opposite directions, the problem becomes simpler. The two rotational motions are of the same nature though different in direction and in the condition at which they start. If the constant ratio of the velocity of the cam and that of the arm be denoted by  $m$  and the initial value of  $\alpha$  and of  $\psi$  by  $\alpha_0$  and  $\psi_0$  respectively for either of the two motions, it is clear that,

$$\frac{\alpha - \alpha_0}{\psi - \psi_0} = m. \quad (1)$$

Now from the diagram

$$\Phi = \theta + \alpha, \quad (2)$$

and further as  $CO = CP$  it can be shown that

$$\psi = 2\theta - \pi. \quad (3)$$

Combination of (1), (2), and (3) gives

$$\theta = \frac{\Phi + m(\pi + \psi_0) - \alpha_0}{2m + 1}. \quad (4)$$

Now the so-called shape of the cam actually means in Figure 1 the locus of the point  $P$  in the rotating plane of the cam. To find the shape of the cam then means, mathematically speaking, to find the length  $\rho$  as a function of the angle  $\Phi$ , if the polar-co-ordinate system is used with  $O$



as pole and  $OA$  as polar axis. But the length  $\rho$  is also a function of  $\theta$ . The point  $P$  describes in the fixed space an arc of a circle forward and backward whose center is  $C$  and whose radius has a length  $a$ . If  $O$  is used as pole and  $OB$  as polar axis, the equation of this circle in polar-co-ordinate system is given by

$$\rho = -2a \cos \theta.$$

Consequently we get from (4)

$$\rho = -2a \cos \left[ \frac{\Phi + m(\pi + \psi_0) - \alpha_0}{2m + 1} \right]. \quad (5)$$

This is the equation of the shape of the cam required. The next step is to find the constants  $m$ ,  $\alpha_0$ , and  $\psi_0$  in terms of constants easily measurable. In the case of the arm moving in the direction of increasing  $\psi$  both  $\alpha$  and  $\psi$  are increasing, the velocity ratio  $m$  is positive, say  $n$ . The initial condition for this motion is the condition at which  $A$  coincides with  $P$ . If the length  $OA$  be denoted by  $b$ , it will be found that,

$$\begin{aligned} \psi_0 &= 2 \sin^{-1} b/2a, \\ \alpha_0 &= -\pi/2 - \sin^{-1} b/2a, \end{aligned}$$

and

$$\Phi_0 = 0,$$

where  $\Phi_0$  indicates value of  $\Phi$  at the initial condition. In substituting these values in (5) we obtain

$$\rho = 2a \sin \left[ \frac{\Phi}{2n + 1} + \sin^{-1} \frac{b}{2a} \right]. \quad (6)$$

In the case of the arm moving in decreasing  $\psi$ , the velocity ratio  $m$  is  $-n$ . The arm starts this motion after  $\alpha$  increases an angle  $\pi$  from the position  $A$  coinciding with  $P$ . In this case

$$\begin{aligned} \psi_0 &= \pi/n + 2 \sin^{-1} b/2a, \\ \alpha_0 &= \pi/2 - \sin^{-1} b/2a, \end{aligned}$$

and

$$\Phi_0 = (1 + 1/2 n)\pi.$$

Consequently,

$$\rho = 2a \sin \left[ \frac{2\pi - \Phi}{2n - 1} + \sin^{-1} \frac{b}{2a} \right]. \quad (7)$$

Equations (6) and (7) define the shape of the cam if the three constants,  $a$ ,  $b$ , and  $n$  are given. The value of  $a$  and of  $b$  are chosen according to the size of the spectrograph.  $n$  depends on the amplitude, say  $\psi_a$  of oscillation of the arm and is given by  $n = \pi/\psi_a$ . To obtain the actual curve, the values of  $\rho$  corresponding to the values of  $\Phi$  ranging from 0 to  $(1 + 1/2 n)\pi$  radians are computed according to equation (6) and the values of  $\rho$

corresponding to the values of  $\Phi$  ranging from  $(1 + 1/2 n) \pi$  to  $2 \pi$  radians are computed according to equation (7). In plotting  $\rho$  against  $\Phi$  on a polar-co-ordinate graphic paper, the shape of the cam is obtained. As shown by the equations,  $\rho$  is directly proportional to  $a$ . Hence for given  $n$ , curves corresponding to any value of  $a$  can be obtained by properly enlarging or reducing a curve corresponding to one particular given value of  $a$ ,  $b$  is thus enlarged or reduced proportionally.

From the equations it is seen that for a given set  $a$ ,  $b$ , and  $n$ , the largest value of  $\rho$  is at  $\Phi = (1 + 1/2 n) \pi$  radians, say  $\Phi_M$ . As  $(1 + 1/2 n) \pi$  is always greater than  $\pi$  owing to  $n$  being always positive, the curve plotted can never be symmetrical with reference to the line  $\Phi = \pi$  radians. But this asymmetrical character diminishes when  $n$  becomes bigger and bigger. For a  $5^\circ$  cam,  $n = \pi/(\pi/36) = 36$ , and  $\Phi_M = (1 + 1/72) \pi$  radians. Therefore the curve is quite nearly symmetrical. But for a  $30^\circ$  cam,  $n = 6$ ,  $\Phi_M = (1 + 1/12) \pi$  radians =  $195^\circ$ . This shows that a symmetrical cam of  $30^\circ$  is far from the correct one.

### Construction of Some Actual Curves.

The author has constructed curves of  $30^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $10^\circ$ , and  $5^\circ$  cam, for an oscillating crystal X-ray spectrograph used by Mr. C. A. Beevers,

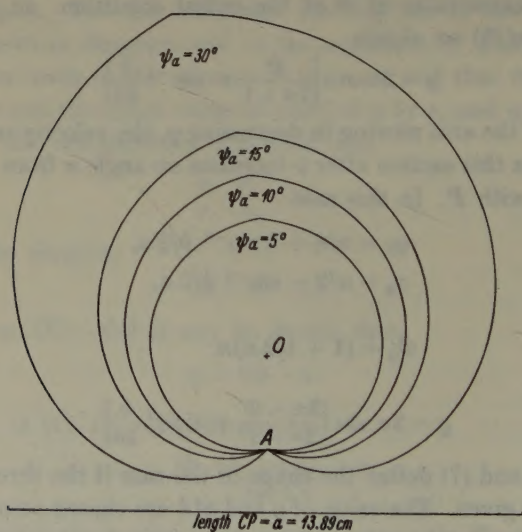


Fig. 2.

and the author. The constants  $a$  and  $b$  for these curves are 13.89 cm and 2.50 cm respectively. A publication of these curves here might be



of use to those who intend to construct cams for an oscillating crystal x-ray spectrograph because the constants for these curves are quite suitable to a spectrograph of average size. The curves are shown in Figure 2. The numerical values of  $\varrho$  and  $\Phi$  used are tabulated in the following tables, the values in Table I being calculated according to equation (6) and those in Table II being calculated according to equation (7). If curves corresponding to the value of  $a$  being not equal to 13.89 cm. are needed, they can be obtained by properly enlarging or reducing those in Figure 2.  $n$  will be the same for the new curves as that for the original ones.

Table I.

$\Phi_a$	30°	45°	40°	5°	$\Phi_a$	30°	45°	40°	5°
$\Phi^\circ$	$\varrho$ (cm.)				$\Phi^\circ$	$\varrho$ (cm.)			
0	2.50	2.50	2.50	2.50	105	6.37	4.52	3.87	3.19
5	2.69	2.60	2.57	2.53	110	6.55	4.62	3.93	3.23
10	2.87	2.69	2.63	2.57	115	6.73	4.71	3.99	3.26
15	3.06	2.79	2.69	2.60	120	6.91	4.81	4.06	3.29
20	3.24	2.89	2.76	2.63	125	7.09	4.90	4.12	3.33
25	3.43	2.98	2.82	2.66	130	7.27	5.00	4.19	3.36
30	3.61	3.08	2.89	2.69	135	7.45	5.09	4.25	3.39
35	3.79	3.18	2.96	2.73	140	7.63	5.19	4.32	3.43
40	3.98	3.27	3.02	2.77	145	7.80	5.28	4.39	3.46
45	4.17	3.37	3.09	2.80	150	7.98	5.38	4.45	3.49
50	4.35	3.47	3.15	2.83	155	8.16	5.48	4.51	3.52
55	4.54	3.56	3.22	2.86	160	8.34	5.57	4.58	3.55
60	4.72	3.66	3.28	2.90	165	8.52	5.66	4.64	3.59
65	4.90	3.75	3.35	2.93	170	8.70	5.76	4.72	3.62
70	5.09	3.85	3.41	2.96	175	8.87	5.84	4.77	3.66
75	5.27	3.95	3.47	2.99	180	9.05	5.95	4.83	3.69
80	5.45	4.04	3.54	3.03	182.5				3.71
85	5.63	4.14	3.61	3.06	185	9.23	6.04	4.90	
90	5.82	4.23	3.67	3.10	187.5		6.09		
95	6.00	4.33	3.74	3.13	190	9.40			
100	6.19	4.43	3.80	3.16	195	9.58			

A general graphical method of constructing these curves is, of course, well known, but it is thought that the foregoing work may be of interest.

Table II.

$\Phi_a$	30°	15°	10°	5°	$\Phi_a$	30°	15°	10°	5°
$\Phi^\circ$	$\varrho$ (cm.)				$\Phi^\circ$	$\varrho$ (cm.)			
182.5				3.71	270	6.41	4.39	3.74	3.11
185			4.90	3.69	275	6.20	4.28	3.67	3.08
187.5		6.09			280	5.98	4.18	3.60	3.04
190		6.04	4.83	3.66	285	5.77	4.07	3.54	3.01
195	9.58	5.93	4.76	3.62	290	5.55	3.97	3.47	2.98
200	9.37	5.83	4.69	3.59	295	5.34	3.87	3.39	2.94
205	9.16	5.73	4.62	3.55	300	5.12	3.76	3.33	2.90
210	8.95	5.63	4.55	3.52	305	4.90	3.66	3.26	2.87
215	8.74	5.52	4.48	3.48	310	4.69	3.55	3.19	2.84
220	8.53	5.42	4.42	3.45	315	4.47	3.44	3.12	2.81
225	8.32	5.32	4.35	3.42	320	4.25	3.34	3.05	2.78
230	8.11	5.21	4.28	3.38	325	4.03	3.23	2.98	2.73
235	7.90	5.11	4.21	3.35	330	3.81	3.13	2.91	2.70
240	7.69	5.01	4.15	3.31	335	3.60	3.02	2.85	2.67
245	7.48	4.90	4.08	3.28	340	3.38	2.92	2.78	2.64
250	7.27	4.80	4.02	3.25	345	3.16	2.81	2.71	2.60
255	7.06	4.70	3.95	3.22	350	2.94	2.71	2.64	2.57
260	6.84	4.59	3.87	3.18	355	2.72	2.61	2.57	2.53
265	6.63	4.49	3.81	3.14	360	2.50	2.50	2.50	2.50

In conclusion the author desires to thank Professor W. L. Bragg, for his kind interest in the work, which was carried out in the Physical Laboratories of the University of Manchester. He also thanks Mr. C. A. Beevers, for his kind interest and helpful encouragement during this investigation.

Received October 28, 1936.



## Titanit und Tilasit.

### Über die Verwandtschaft der Silikate mit den Phosphaten und Arsenaten.

Von Hugo Strunz in München, z. Z. in Zürich.

#### 1. Isomorphie, Isotypie, Diadochie.

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde auf Vorschlag von Prof. P. Niggli eine Präzisierung der Begriffe Isomorphie und Isotypie gegeben. Als isomorph sollen diejenigen geometrisch und strukturell analogen Kristallarten bezeichnet werden, welche engste chemische Verwandtschaft aufweisen bzw. zwischen denen bei gewöhnlicher Temperatur Mischkristalle mit einem Anteil der kleineren Komponente von mehr als etwa 5% beständig sind. Kristallarten, die zwar geometrisch und strukturell analog sind, die aber keine engste chemische Verwandtschaft aufweisen bzw. auch keine Mischkristalle mit mehr als 5% der kleineren Komponente bilden, sollen als isotyp bezeichnet werden.

Isomorph sind z. B. die geometrisch und strukturell als analog bekannten Phosphate und Arsenate; die geometrisch und strukturell als analog bekannten Phosphate und Silikate bzw. Arsenate und Silikate sind nach den bisherigen Erfahrungen alle isotyp.

Es ist bekannt, daß F. Rinne den Begriff Isotypie an sich noch weiter gefaßt hat. Dies geschah zu einer Zeit (1894), da die kristallographischen Untersuchungen zwar eine große Reihe von geometrischen Beziehungen zwischen verschiedenen Kristallarten zutage gefördert hatten, jedoch eine strukturelle Begründung der erkannten oder vermuteten Gesetzmäßigkeiten noch nicht aufgestellt werden konnte. Seit dieser Zeit hat die Kristallstrukturlehre die die kristallographische Verwandtschaft bedingenden Faktoren derart straff erfassen können, daß es nun begründet erscheint, den früher geprägten Begriff Isotypie genauer zu präzisieren, und dies geschieht wohl am besten in der oben angegebenen Weise. Einen Hinweis, daß man nicht in den verschiedensten Fällen einfach von »Isomorphie« (ob im engeren oder weiteren Sinn) sprechen soll, gab ungefähr gleichzeitig mit mir W. Kunitz<sup>2)</sup>, und F. v. Wolff sagt in seiner »Einführung in die Kristallstrukturlehre« (1928), man soll

1) Strunz, H., Vergleichende röntgenographische und morphologische Untersuchung von Andalusit, Libethenit und Adamin. Z. Kristallogr. **94** (1936) 60.

2) Kunitz, W., Die Rolle des Ti und Zr in den gesteinsbildenden Silikaten. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. **70** (1936) 437.

den Isomorphiebegriff nicht zu weit fassen, weil er sonst für den Chemiker den Wert verliert.

In diesem Zusammenhang tritt nun die weitere Frage hervor, wie kann man die Erscheinung der gegenseitigen Vertretbarkeit von Atomen, Ionen oder Radikalen in Kristallstrukturen am besten kurz bezeichnen<sup>1)</sup>? Prof. Niggli hat gesprächsweise den Vorschlag gemacht, statt von »in Mischkristallen sich strukturell (gegenseitig) teilweise oder vollständig ersetzenden« Atomen einfach von »diadochen« Atomen zu sprechen. Diadoch ist z. B. in den Pyroxenen und Amphibolen *Mg* mit *Fe*, *Mn* mit *Ca*; gekoppelte Diadochie liegt in manchen Feldspäten beim Ersatz von *NaSi* durch *CaAl* vor, und in den von Mitscherlich als isomorph erkannten Phosphaten und Arsenaten sind die Radikale  $PO_4$  und  $AsO_4$  ebenfalls diadoch. Die Diadochie ist jeweils auf bestimmte Kristallarten beschränkt; so ist z. B. *Na* mit *Cs* im Pollucit diadoch<sup>2)</sup>, im *CsCl* hingegen nicht.

Die in nur isotypen Strukturen einander entsprechenden Teilchen sind also nicht diadoch. »Strukturell analoge« Teilchen (korrespondierende Teilchen) ist ein Oberbegriff. Diadochie verlangt wirklich möglichen Ersatz innerhalb der gleichen Kristallart.

## 2. Röntgenometrische Untersuchung von Tilasit.

Tilasit [ $AsO_4 | F$ ]*MgCa* kommt nur selten in ziemlich guten Kristallen vor, und diese weisen außerdem stets eine weitgehend wiederholte Verzwillingung auf. Es ist deshalb nicht möglich, aus Schwenkaufnahmen allein sämtliche kristallographisch wichtigen, röntgenometrischen Daten zu bestimmen, weshalb in vorliegender Arbeit neben der Schwenkmethode auch die Pulvermethode zu Hilfe genommen wurde. Die aus Schwenkaufnahmen erhaltenen Ergebnisse stimmen sehr gut mit denen überein, die früher G. Aminoff<sup>3)</sup> mitgeteilt hat. Wie jedoch bereits Aminoff betonte, ist es mit dieser Methode wegen der Verzwillingung nicht möglich, die tatsächliche Länge der Gitterkonstante *a* zu bestimmen.

Aus Schwenkaufnahmen hat nun Verf. vorläufige Werte der Gitterkonstanten ermittelt und mit deren Hilfe den Versuch gemacht, eine Pulveraufnahme zu indizieren. Dies war möglich, und so konnten dann

1) Die Atome kurzweg als einander isomorph zu bezeichnen ist widersinnig. Die Begriffe Isomorphie und Isotypie beziehen sich auf die Kristallarten als Ganzes.

2) Strunz, H., Die chemische Zusammensetzung von Pollucit. Z. Kristallogr. 95 (1936) 1.

3) Aminoff, G., On the mineral Adelite and its relation to Tilasite. Kungl. Svenska Vet. Handl. 11 (1933) 24.



Tabelle I. Pulverdiagramm von Tilasit (Fig. 1b),  $CuK\alpha$ ,  
Filmradius 57,2 mm.

$$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}} = h^2 \times 0,01817 + k^2 \times 0,00739 + l^2 \times 0,01410 + h \times l \times 0,01649$$

$$(a = 6,66, b = 8,95, c = 7,56, \beta = 121^\circ 00')$$

Nr.	Inten- sität	$\sin^2 \vartheta$ beob.	$\sin^2 \vartheta$ ber.	Indi- zes	Nr.	Inten- sität	$\sin^2 \vartheta$ beob.	$\sin^2 \vartheta$ ber.	Indi- zes
1.	schw.	0,0229	0,02317	111	28.	s. s. schw.	0,2666	0,26604	060
2.	m.	0255	02556	110				26842	421
3.	m.	0295	02956	020	29.	s. s. schw.	2761	27607	315
4.	m.	0435	04366	021				28014	061
5.	m.	0490	04898	112	30.	m.-schw.	2800	28035	153
6.	s. s. st.	0562	05615	111				29072	400
			05640	002	31.	m.-st. (breit)	2911	29230	152
7.	s. s. st.	0628	06312	202				31291	351
8.	m.-st.	0726	07268	200	32.	m.	3127	31328	242
9.	s. s. st.	0823	08229	131				32626	312
10.	m.-st.	0863	08596	022				32677	353
11.	schw.	0924	09268	222	33.	m. (breit)	3282	32808	223
								32916	262
12.	s. s. schw.	1026	10224	220				35314	512
			10299	113	34.	m.	3521	35473	135
13.	m.-st.	1082	10810	132				37929	153
			11494	112				38028	170
14.	st.	1153	11527	131				38206	025
15.	m.-st.	1351	13555	311	35.	m.-st.	3812	38240	206
			14932	221				40896	440
16.	schw.	1493	14941	313				41087	171
17.	m.	1620	16211	133				41185	351
18.	m.	1663	16636	204	36.	s. s. schw.	4102	41196	226
			17406	132				43020	204
19.	schw.	1750	17464	042				43240	264
			19467	331	37.	schw.	4301	45976	224
20.	s. st.	1949	19504	202				46108	262
			19592	224	38.	m.-st.	4596	46164	510
21.	s. s. schw.	2012	20193	113				47074	045
22.	s. st.	2080	20853	333				47296	080
23.	s. s. schw.	2139	21520	402	39.	s. s. schw.	4724	47297	155
			22460	222				47904	402
24.	m.-schw.	2252	22560	004				48124	462
			22634	152	40.	s. schw.	4805	49027	371
			23351	151				49164	064
25.	m.	2341	23449	311	41.	s. schw.	4910	50490	461
			24432	134				50535	333
26.	m.-schw.	2440	24476	422				50760	006
			24514	043	42.	schw.	5084	50860	422
			24930	423					
27.	schw.	2513	25248	404					

umgekehrt aus der Pulveraufnahme die Gitterkonstanten ziemlich sicher und genau bestimmt werden. Es ergab sich:

$$a = 6,66 \text{ \AA} \quad b = 8,95 \text{ \AA} \quad c = 7,56 \text{ \AA} \quad \beta (\text{lit.}) = 121^\circ 00'.$$

Die auf der Pulveraufnahme beobachteten Reflexe (Tabelle I) gehorchen folgenden Auslöschungsgesetzen:

Es treten auf

$$hkl \text{ nur mit } h + k = 2n$$

$$h0l \text{ nur mit } h = 2n \text{ und } l = 2n.$$

Damit ist, unter Voraussetzung der Zugehörigkeit zur prismatischen Klasse, die wahrscheinliche Raumgruppe  $C_{2h}^6 - C2/c$ . G. F. Smith und G. T. Prior<sup>1)</sup> beobachteten jedoch bei einer Untersuchung nach der Kundtschen Methode an Tilasit von Indien einen pyroelektrischen Effekt, demnach sollten diese Kristalle nicht der prismatischen, sondern der domatischen Klasse angehören. Im Gegensatz dazu war es dem Verf. unmöglich, am Tilasit von Långban bei einer Untersuchung auf Piezoelektrizität mit einem sehr empfindlichen Giebe-Scheibe-Hettich-Apparat elektrische Polarität zu konstatieren; diese Kristalle könnten demnach doch ein Symmetriezentrum und somit die Symmetrie der prismatischen Klasse besitzen. Die wahrscheinliche Raumgruppe wird also  $C_s^4 - Cc$  oder  $C_{2h}^6 - C2/c$  sein.

Mit der Dichte 3,750 (nach der Schwebemethode bestimmt) berechnet sich die Zahl der Moleküle  $[AsO_4 | F]MgCa$  pro Elementarkörper als  $Z = 3,95 \approx 4$ .

### 3. Vergleich zwischen Titanit und Tilasit<sup>2)</sup>.

Die Gegenüberstellung in Tabelle II zeigt, daß die aus goniometrischen Messungen für Titanit und Tilasit bekannten kristallographischen Achsenverhältnisse ungefähr einander gleich sind und daß auch die Gitterkonstanten kaum einen Unterschied aufweisen.

Tabelle II.

	$a : b : c$ (goniometrisch)	$\beta$	$a$	$b$	$c$ (Gitterkonstanten)
Titanit	0,755 : 1 : 0,854	$119^\circ 43'$	6,55	8,70	$7,43 \text{ \AA}^3)$
Tilasit	0,750 : 1 : 0,839	$120^\circ 59\frac{1}{2}'$	6,66	8,95	$7,56 \text{ \AA}$

1) Smith, G. F. und Prior, G. T., Ferromite and Tilasite from India. Min. Mag. 16 (1911) 84.

2) Die Einzelheiten über Metrik und Morphologie entstammen dem Handbuch der Mineralogie von C. Hintze.

3) Zachariasen, W. H., The Crystal Structure of Titanite. Z. Kristallogr. 73 (1930) 7.

Die Kristallstruktur von Titanit ist durch W. H. Zachariasen<sup>1)</sup> auf Grund der Raumgruppe  $C_{2h}^6 - C2/c$  bestimmt worden; eine wahrscheinliche Raumgruppe von Tilasit ist ebenfalls  $C_{2h}^6 - C2/c$ .

Die in der chemischen Zusammensetzung sich zeigenden Analogien kommen in den chemischen Formeln am besten durch folgende Schreibweise zum Ausdruck<sup>2)</sup>:



$SiO_4$  und  $AsO_4$  bilden Tetraeder von fast gleichen Dimensionen<sup>3)</sup> und auch die Ionenradien der übrigen analogen Teilchen sind ebenfalls einander sehr ähnlich:  $O^{2-} = 1,32 \text{ \AA}$ ,  $F^{1-} = 1,33 \text{ \AA}$ ;  $Mg^{2+} = 0,78 \text{ \AA}$ ,  $Ti^{4+} = 0,64 \text{ \AA}$ . Von Titanit kennt man übrigens auch Kristalle, in denen ein Teil des nicht an  $Si$  gebundenen Sauerstoffes durch Fluor ersetzt ist.

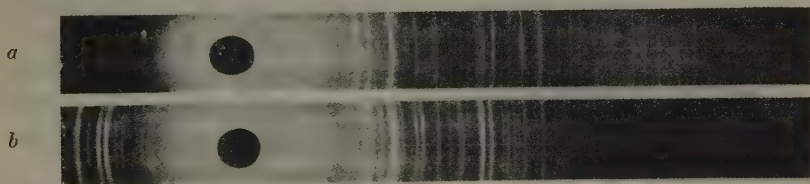


Fig. 1. Pulverdiagramme. (a) Titanit vom Tavetsch (b) Tilasit von Långban.

Ein Vergleich der morphologischen Eigenschaften ist wegen der nur selten guten Ausbildung der Tilasitkristalle nicht möglich. Hinsichtlich der Kohäsionseigenschaften ist zu sagen, daß Titanit ziemlich deutlich nach (110) spaltet, während hingegen bei Tilasit diese Fläche nur Absonderungsfläche ist und eine sehr deutliche Spaltbarkeit nach  $(\bar{1}01)$  vorhanden ist. Hiermit wiederholt sich die bei anderen Silikaten und Phosphaten resp. Arsenaten beobachtete Tatsache, daß bei sonstiger enger struktureller Verwandtschaft eine ausgeprägte Verschiedenheit der Kohäsionseigenschaften vorliegt.

Nach den Literaturangaben sind alle bisher untersuchten Tilasitkristalle, einerlei welcher Habitusart, Zwillinge nach (100). Zwillinge nach diesem Gesetz sind auch bei Titanit sehr häufig.

1) loc. cit.

2) Diese Schreibweise soll in einer demnächst erscheinenden Arbeit über Silikate angewandt werden.

3) Schulze, G. E. R., Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 215. Bubeck, W. und Machatschki, F., Z. Kristallogr. **90** (1935) 44. Machatschki, F., Z. Kristallogr. **94** (1936) 222.



Auf Grund all dieser gegenseitigen Beziehungen muß man zu der Schlußfolgerung gelangen, daß Titanit und Tilasit sehr wahrscheinlich analoge Kristallstrukturen besitzen, und somit entweder als isomorph oder isotyp zu bezeichnen sind. Nach der in Absatz 1 gegebenen Definition wäre die Bezeichnung isomorph nicht richtig, denn es sind weder Mischkristalle bekannt, noch liegt engste chemische Verwandtschaft vor: Titanit und Tilasit sind also isotyp. Ohne zueinander diadoch zu sein, sind dann *Si* und *As*, ferner *O* und *F*, *Mg* und *Ti* strukturell analoge bzw. korrespondierende Teilchen.

#### 4. Über die Verwandtschaft zwischen Silikaten und Phosphaten bzw. Arsenaten.

Auf Grund der bisherigen Kenntnisse besteht Diadochie zwischen  $\text{SiO}_4$  und  $\text{PO}_4$  resp.  $\text{AsO}_4$  mit einem erheblichen Anteil der  $(\text{PO}_4, \text{AsO}_4)$ -Komponente nur in einer einzigen Kristallart, nämlich im Nagatellit<sup>1)</sup>. Zwischen allen anderen, strukturell verwandten Silikaten — Phosphaten — Arsenaten sind Mischkristalle mit einem Anteil der kleineren Komponente von mehr als etwa 5% nicht bekanntgeworden, nicht einmal zwischen Zirkon und Xenotim, die häufig auf gleicher Lagerstätte gemeinsam und sogar in enger Verwachsung vorkommen.

Im Ardennit ist neben *Si* eine ziemlich große Menge von  $(P + As + V)$  vorhanden, es besteht aber trotzdem keine Diadochie zwischen  $\text{SiO}_4$  einerseits und  $\text{PO}_4, \text{AsO}_4, \text{VO}_4$  andererseits, sondern es liegt ein Doppelsalz mit einem bestimmten, stöchiometrischen Verhältnis von *Si*: $(P + As + V)$  vor.

F. Machatschki hat unter Angabe der Gitterkonstante *b* von Ardennit als erster auf vermutliche Beziehungen zwischen Ardennit und Zoisit hingewiesen, und zwar sollten die Ardennite Zoisite sein, in denen ein Teil des *Si* durch *As* ersetzt sei<sup>2)</sup>. Prof. B. Goßner und Verf. hatten damals bereits eine ausführliche chemisch-röntgenographische Untersuchung des Ardennit in Angriff genommen, deren Ergebnis schließlich war<sup>3)</sup>, daß Ardennit eine andere Kristallart als Zoisit ist, und daß im Ardennit ein bestimmtes, stöchiometrisches Verhältnis von *Si*: $(P + As + V)$  vorliegt, nicht etwa eine isomorphe Mischung mit zufälliger Annäherung an einen scheinbar festen Wert. Es ist dies eine Bestätigung der Ergebnisse früherer, rein chemischer Untersuchungen<sup>4)</sup>.

Später hat der Verf. dieses Problem nochmals aufgegriffen und gesehen, daß man Ardennit auf Grund seiner Metrik als durch innere polysynthetische Verzwil-

1) Machatschki, F., Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) 1931, 343.

2) Machatschki, F., Z. Kristallogr. 74 (1930) 234, Fußnote 2 und Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) 1931, 346.

3) Goßner, B. und Strunz, H., Z. Kristallogr. 83 (1932) 415.

4) Prandtl, W., Z. Kristallogr. 40 (1905) 392; Zambonini, F., Rend. Accad. Lincei (5) 31 (1922).

lingung aus Epidot entstanden betrachten kann<sup>1)</sup>. Unter Hinweis auf ein Referat von F. Machatschki<sup>1)</sup> über letztere Arbeit ist die Feststellung notwendig, daß das neue Ergebnis ein Zusatzergebnis ist, und daß damit die Schlußfolgerung aus der früheren Arbeit von Prof. Goßner und Verf. nicht umgestoßen wird. Wenn Machatschki am Schlusse seines Referates über meine Arbeit schreibt: »Damit bestünden also doch die vom Ref. (1930, 1931) angenommenen strukturellen Beziehungen zwischen Epidot, Ardenit und Zoisit, eine Auffassung, die seinerzeit von Goßner und Strunz verworfen wurde«, so muß dies offenbar auf einem Mißverständnis beruhen.

Als isotyp, jedenfalls nicht als isomorph, dürfen nach den bisherigen Erfahrungen folgende Silikate und Phosphate resp. Arsenate betrachtet werden:

Zirkon-Xenotim,  $[SiO_4]Zr-[PO_4]Y$  (L. Vegard 1917)

Olivin-Triphylin,  $[SiO_4]Mg_2-[PO_4]Li(Fe, Mn)$  (F. Zambonini 1922, B. Goßner u. H. Strunz 1932)

Granat-Berzeliit,  $[Si_3O_{12}]Fe_2Ca_3-[As_3O_{12}]Mg_2NaCa_2$  (F. Machatschki 1930)

Olivin- $[PO_4]Li_3$  (F. Zambonini u. F. Laves 1932)

Hoch-Cristobalit —  $[BPO_4]-[BaSO_4]$  (G. E. R. Schulze 1934)

Quarz- $[AlAsO_4]-[AlPO_4]$  (F. Machatschki 1935, H. F. Huttenlocher 1935)

Trimerit-Beryllonit,  $[SiO_4]Be(Ca, Mn)-[PO_4]BeNa$  (B. Goßner und J. Beßlein 1934)

Datolith-Herderit,  $[BSiO_4|OH]Ca-[BePO_4|(F, OH)]Ca$  (H. Strunz 1936)

Thortveitit-Magnesiumpyrophosphat,  $[Si_2O_7](Sc, Y)_2-[P_2O_7]Mg_2$  (F. Machatschki 1936)

Andalusit-Libethenit-Adamin,  $[SiO_4|O]Al_2-[PO_4|OH]Cu_2-[AsO_4|OH]Zn_2$  (H. Strunz 1936)

Titanit-Tilasit,  $[SiO_4|O]TiCa-[AsO_4|F]MgCa$  (H. Strunz 1935).

Die zugehörige Literatur ist in einer früheren Mitteilung zusammengestellt<sup>2)</sup>. In diesen Mineralien sind Si und P resp. As strukturell analoge aber keine diadochen Teilchen.

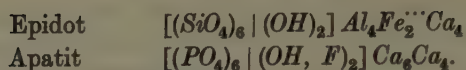
Weitaus geringer als die Verwandtschaft zwischen obigen, isotypen Kristallarten wird eine, eventuell auch zwischen Epidot und Apatit bestehende Verwandtschaft sein<sup>3)</sup>:

1) Strunz, H., Z. Kristallogr. **92** (1935) 402; Referat hierüber von F. Machatschki, Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont., Ref. I (1936) 274.

2) Z. Kristallogr. **94** (1936) 60.

3) Eine röntgenometrische Untersuchung des in diesem Zusammenhang interessanten, wahrscheinlich mit Apatit isomorphen  $(SiO_4, PO_4, SO_4)$ -Minerals Wilkeit soll in Angriff genommen werden, sobald geeignete Kristalle zur Verfügung stehen.





Die in einer Reihe von Silikaten (z. B. in Amphibolen) gefundene geringe Menge Phosphorsäure wurde schon früher als Ersatz für Kieselsäure angesehen<sup>1)</sup>; es ist nicht zu bezweifeln, daß in diesen Fällen  $SiO_4$  und  $PO_4$  diadoch sein können.

### Zusammenfassung.

1. Es erschien notwendig, die früher gemeinsam mit Prof. Niggli gegebene Definition der Begriffe Isomorphie und Isotypie zu wiederholen und zu begründen. Gleichzeitig wurde der Vorschlag gemacht, statt von »sich gegenseitig isomorph ersetzenden« Atomen einfach von »diadochen« Atomen zu sprechen.

2. Eine röntgenometrische Untersuchung von Tilasit bestätigte die bereits von G. Aminoff bestimmten Gitterkonstanten; die wahrscheinliche Raumgruppe ist  $C_{2h}^6$  —  $C2/c$  unter Annahme monoklin-prismatischer Symmetrie.

3. Ein Vergleich zwischen den Eigenschaften von Titanit und Tilasit läßt sehr enge gegenseitige Beziehungen erkennen, so daß man annehmen darf, diese beiden Kristallarten sind isotyp.

4. Im letzten Absatz erfolgte eine kritische Betrachtung der zwischen Silikaten und Phosphaten resp. Arsenaten bekannten Beziehungen.

Herrn Professor Dr. P. Niggli, in dessen Institut diese Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich für die gegebenen Anregungen meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

---

1) Galkin, X., Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. **29** (1910) 708.

Zürich, Mineralog.-petrograph. Institut der Techn. Hochschule und Universität.

Eingegangen 2. November 1936.

# Zur Kenntnis der Alkaliferrihexafluoride.

Von W. Minder in Bern.

## Zusammenfassung.

Es werden die Elementarzellen der Alkaliferrihexafluoride bestimmt und einige Angaben über den Gitterbau dieser Salze gemacht.

Die Alkalien bilden mit dreiwertigen Elementen, besonders Eisen und teilweise auch Aluminium, und mit Fluor Komplexsalze von der allgemeinen Form:  $R^I_3R^{III}F_6$ . Von diesen Salzen kommt der Kryolith  $Na_3AlF_6$  als natürliches Mineral vor. Weiter sind dargestellt und näher untersucht  $(NH_4)_3AlF_6$  und ein Doppelsalz  $Li_3Na_3Al_2F_{12}$ . Diese beiden letztern sind im Gegensatz zum monoklinen Kryolith kubisch.

Die kryolithähnlichen Alkaliferrihexafluoride, über die hier näher berichtet werden soll, lassen sich nach dem Vorgehen von R. Wagner, J. Berzelius und H. Nielsen<sup>1)</sup> für  $Na_3FeF_6$ ,  $K_3FeF_6$  und  $Li_3FeF_6$ , bzw. L. Pauling<sup>2)</sup> für  $(NH_4)_3FeF_6$  sehr einfach darstellen, indem man eine Lösung von Ferrichlorid in Flußsäure durch langsame Zugabe von Alkalicarbonat neutralisiert. Dabei fällt ein weißer, optisch isotroper Niederschlag aus, der analytisch sehr genau der stöchiometrischen Zusammensetzung  $Alk_3FeF_6$  entspricht.

Bei diesem Vorgehen erhält man den Niederschlag von  $(NH_4)_3FeF_6$  in deutlich kristallinischer Form, aus idiomorphen Oktaedern bestehend, während die Niederschläge von  $Li_3FeF_6$ ,  $Na_3FeF_6$  und  $K_3FeF_6$  auch bei starken Vergrößerungen keine erkennbaren Formen zeigen, sondern zu kugeligen, somatoidartigen Bildungen neigen. Optisch sind sie aber wie das entsprechende Ammonsalz isotrop.

Mit Hilfe der angegebenen, oben kurz skizzierten Methode wurde nun versucht, auch die Rubidium- und Caesiumferrihexafluoride darzustellen. Das  $Rb_3FeF_6$  fällt bei der Neutralisation teilweise aus, besitzt aber schon eine sehr beträchtliche Löslichkeit, die beim Caesiumsalz so groß ist, daß es nur durch Eindampfen des Lösungsmittels erhalten werden kann. Auch die Rubidium- und Caesiumsalze zeigen keine kristallographischen Formen und sind optisch ebenfalls isotrop. Diese beiden Salze sind, soweit die Literatur zugänglich ist, erstmals dargestellt worden.

Neben einigen Alkalialuminiumhexafluoriden wurde von den Alkaliferrihexafluoriden bisher das  $(NH_4)_3FeF_6$  strukturell näher untersucht.

1) Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935) 84.

2) J. Amer. chem. Soc. **46** (1927) 2738.



Nach L. Pauling (l. c.) beträgt die Kantenlänge seines Elementarwürfels  $a_w = 9,10 \text{ \AA}$ . Er enthält vier Moleküle  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ . Die Struktur entspricht derjenigen von  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  modifiziert dadurch, daß die Kantenmitten und das Würfelzentrum durch je ein  $\text{NH}_4^+$  besetzt werden:

$\text{Fe}^{3+}$ : 0 0 0.	$\text{NH}_4^+$ : $\frac{1}{2}$ 0 0,	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ ,	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ ,
$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0,	0 $\frac{1}{2}$ 0,	$\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ ,	$\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ ,
0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ ,	0 0 $\frac{1}{2}$ ,	$\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ ,	$\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ ,
$\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$ ,	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ ,	$\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ ,	$\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ .

Die  $24 \text{ F}^-$  bilden mit den  $4 \text{ Fe}^{3+}$  Komplexe von der Form  $\text{FeF}_6$ , wobei die  $6 \text{ F}^-$  in regulärer Sechserkoordination um die  $\text{Fe}^{3+}$  angeordnet sind mit einem Parameter  $u = 0,21$ .

Ähnlich ist der Aufbau von  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  und von  $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$  nach G. Menzer<sup>1)</sup>.

Eine neue Pulveraufnahme von  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  ergab als Elementarabstand  $a_w = 9,17 \pm 0,03 \text{ \AA}$ , einen Wert, der etwas über dem von L. Pauling angegebenen liegt und mit der pyknometrisch bestimmten Dichte  $\rho_p = 1,89$  bedeutend besser übereinstimmt als der frühere. Die Zahl der Moleküle berechnet sich damit zu  $Z = 3,95 \sim 4$ , und die Röntgengichte  $\rho_x$  ergibt sich zu  $1,91_7$  im Gegensatz zu den früheren Werten von  $Z = 3,88$  bzw.  $\rho_x = 1,94_9$ . Das absolute Molekularvolumen von  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  beträgt  $192,8 \text{ \AA}^3$ .

Die übrigen Alkaliferrihexafluoride sind, wie schon erwähnt, mit der angegebenen Darstellungsmethode nicht als kristallinische Salze zu erhalten und geben auch keine sehr deutlichen Pulverdiagramme. Diese Unsicherheit nimmt mit steigendem Atomgewicht des Alkalimetalls zu. Trotzdem war es möglich, aus den Aufnahmen die Zellenkonstanten der Salze zu bestimmen.

### 1. Lithiumferrihexafluorid, $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ , kub.

Die Dichte des Salzes ermittelte sich zu  $\rho_p = 2,05$ . Die Pulveraufnahme mit  $\text{Fe}$ -Strahlung ergab eine Elementarwürfelkante von  $a_w = 8,88 \pm 0,03 \text{ \AA}$ . Daraus berechnet sich die Zahl der Moleküle zu  $Z = 3,97 \sim 4$ . Das absolute Molekularvolumen beträgt  $152,5 \text{ \AA}^3$ , und die Röntgengichte ergibt sich zu  $\rho_x = 2,06_6$ .

### 2. Natriumferrihexafluorid, $\text{Na}_3\text{FeF}_6$ , kub.

Mit einer Dichte  $\rho_p = 2,00$  ergibt sich bei einem Elementarwürfel von  $a_w = 9,26 \pm 0,03 \text{ \AA}$  Kantenlänge die Zahl der Moleküle zu  $Z = 4,03 \sim 4$ ,

1) Z. Kristallogr. **73** (1930) 113; **66** (1928) 457.

$\rho_x = 1,98_6$  und das Molekularvolumen zu  $198,5 \text{ \AA}^3$ . Zu den Aufnahmen wurde *Fe*-Strahlung verwendet.

### 3. Kaliumferrihexafluorid, $K_3FeF_6$ , kub.

Dieses Salz gibt mit *Fe*-Strahlung auch bei längerer Belichtungszeit keine auswertbaren Pulverdiagramme. Deshalb wurde *Cu*-Strahlung verwendet. Damit bestimmte sich die Länge der Elementarwürfelkante zu  $a_w = 9,93 \pm 0,04 \text{ \AA}$ . Die Dichte des Salzes wurde zu  $\rho_p = 2,20$  gefunden, woraus sich die Zahl der Moleküle zu  $Z = 4,01 \sim 4$  berechnet.  $\rho_x = 2,19_7$ . Das absolute Molekularvolumen beträgt  $245 \text{ \AA}^3$ .

### 4. Rubidiumferrihexafluorid, $Rb_3FeF_6$ , kub.

Mit *Cu*-Strahlung fand sich der Elementarabstand zu  $a_w = 10,23 \pm 0,05 \text{ \AA}$ . Die Dichte des Salzes konnte pyknometrisch nicht genau bestimmt werden. Sie ergab sich zu  $\sim 2,6$ . Daraus berechnet sich die Zahl der Moleküle zu  $Z = 4$ , und  $\rho_x = 2,62_4$ . Das absolute Volumen des Moleküls beträgt  $268 \text{ \AA}^3$ .

### 5. Caesiumferrihexafluorid, $Cs_3FeF_6$ , kub.

Das Caesiumsalz ist an Luft zerfließlich und ergab mit *Cu*-Strahlung nur mehr recht verwaschene Interferenzen. Die aus diesen Aufnahmen berechnete Kantenlänge des Elementarwürfels beträgt  $a_w = 10,46 \pm 0,07 \text{ \AA}$ ; mit der approximativ bestimmten Dichte von  $\sim 3,3$  ergibt sich die Zahl der Moleküle zu  $Z = 4$ , die Röntgendichte zu  $\rho_x = 3,27_5$  und das absolute Molekularvolumen zu  $286 \text{ \AA}^3$ .

Zwecks größerer Übersichtlichkeit sind die Resultate der Messungen an den Alkaliferrihexafluoriden in Tabelle I zusammengestellt:

Tabelle I.

	$\rho_p$	$a_w \text{ \AA}$	$Z$	$\rho_x$	
$(NH_4)_3FeF_6$	1,89	$9,17 \pm 0,03$	4	1,91 <sub>7</sub>	<i>Fe</i> -Strahlung.
$Li_3FeF_6$	2,05	$8,88 \pm 0,03$	4	2,06 <sub>5</sub>	<i>Fe</i> -Strahlung.
$Na_3FeF_6$	2,00	$9,26 \pm 0,03$	4	1,98 <sub>6</sub>	<i>Fe</i> -Strahlung.
$K_3FeF_6$	2,20	$9,93 \pm 0,04$	4	2,19 <sub>7</sub>	<i>Cu</i> -Strahlung.
$Rb_3FeF_6$	$\sim 2,6$	$10,23 \pm 0,05$	4	2,62 <sub>4</sub>	<i>Cu</i> -Strahlung.
$Cs_3FeF_6$	$\sim 3,3$	$10,46 \pm 0,07$	4	3,27 <sub>5</sub>	<i>Cu</i> -Strahlung.

Die Tabelle I zeigt eine stetige Zunahme der Größe der Elementarwürfelkante und mit Ausnahme des Ammonium- und des Natriumsalzes auch eine stetige Zunahme der Dichte mit steigendem Atomgewicht des Alkalimetalls. Abgesehen vom Diagramm des Ammoniumsalzes sind die Pulveraufnahmen unter sich ähnlich. Die Alkaliferrihexafluoride stellen



also offenbar eine isomorphe Reihe dar. Das Ammoniumsalz nimmt an dieser Reihe nicht teil, was sich schon durch seine weit bessere Kristallisation vermuten ließ.

Der Charakter der isomorphen Reihe wird besonders schön illustriert, wenn man die Gitterabstände der Salze mit den Radien der entsprechenden Alkaliionen vergleicht. Dieser Vergleich ist in Tabelle II dargestellt.

Tabelle II.

	$a_w$ Å	$\Delta a_w$	Radius des Alkaliions	$2\Delta r$
$(NH_4)_3FeF_6$	9,17	—	1,43	—
$Li_3FeF_6$	8,88		0,78	
		0,38		0,40
$Na_3FeF_6$	9,26		0,98	
		0,67		0,70
$K_3FeF_6$	9,93		1,33	
		0,30		0,32
$Rb_3FeF_6$	10,23		1,49	
		0,23		0,32
$Cs_3FeF_6$	10,46		1,65	

Das  $(NH_4)_3FeF_6$  fällt vollständig aus der obigen Reihe heraus. Nach der Größe des  $NH_4$ -Ions müßte sein Gitterabstand zwischen dem des Kalium- und Rubidiumsalzes liegen. Er liegt aber zwischen dem Lithium- und Natriumsalz. Für die übrigen Salze entspricht die Zunahme der Größe der Elementarwürfelkante mit steigendem Gewicht des Alkaliions recht genau der Zunahme des Ionendurchmessers der Alkalien. Die letztere ist aber durchweg etwas größer, und die Differenz zwischen den beiden scheint mit steigendem Atomgewicht zuzunehmen. Diese Tatsache hat ihre Ursache vielleicht in einer geringen Polarisation des Alkaliions, oder aber des  $FeF_6$ -Komplexes, die mit steigendem Atomgewicht zunimmt.

Die Diskussion der Auslöschungen ergab für das  $(NH_4)_3FeF_6$  die Translationsgruppe  $I'_c$  und wegen der niedrigen Symmetrie der  $NH_4$ -Komplexe die Raumgruppen  $T^2$  bzw.  $T_h^2$ .

Für die übrigen Alkaliferrihexafluoride ist wegen der wenigen und häufig undeutlichen Reflexe eine Aufstellung der Auslöschungen in den vorliegenden Aufnahmen vorläufig nicht durchzuführen. Dagegen geht aus ihnen eindeutig hervor, daß an den Reflexionen auch Netzebenen mit gemischten Indizes, deren Summe nicht geradzahlig ist, beteiligt sind. Daraus folgt, daß sie offenbar nicht dieselbe Struktur besitzen können, wie das Ammonsalz, sondern wahrscheinlich der Translationsgruppe  $I'_c$  angehören. Genauere Angaben über die Raumgruppenzugehörigkeit

können nicht gemacht werden. Immerhin folgt aus der Variation der Elementarwürfelkante mit steigendem Gewicht des Alkaliions, daß sich auf derselben ein Alkaliion befinden muß, und aus der absoluten Länge der Würfelkante ist in Analogie zu der Struktur des Ammonsalzes zu folgern, daß die Würfeleckenpunkte, oder aber die Würfelkanten durch einen  $FeF_6$ -Komplex besetzt werden. Der Aufbau der übrigen Alkaliferrihexafluoride kann also von dem für das Ammonsalz angegebenen nicht sehr verschieden sein.

In diesem Zusammenhang ergibt sich folgender Widerspruch: Bildet man die Summe der Durchmesser der auf der Elementarwürfelkante liegenden Ionen für die ganze Alkalisalzreihe einschließlich dem Ammoniumsalz, so liegt dieselbe für das Lithiumsalz um 8%, für das Natriumsalz um 7,4%, für das Kaliumsalz um 6,5%, für das Rubidiumsalz um 6,1% und für das Caesiumsalz um 5% tiefer als die Länge der Kante des Elementarwürfels, während sie für das Ammoniumsalz um 3,8% höher liegt. Das  $NH_4$ -Ion müßte also in der angegebenen Struktur des  $(NH_4)_3FeF_6$  einen Durchmesser aufweisen, der um volle 14,4% tiefer liegt als der meist in der Literatur angegebene von 2,86 Å.

Dagegen wären alle anderen Alkaliferrihexafluoride, was die Größenverhältnisse der am Aufbau beteiligten Ionen anbetrifft, ohne Veränderungen derselben in der für das  $(NH_4)_3FeF_6$  angegebenen Struktur möglich.

Mit Rücksicht auf seine physikalisch-chemisch von den übrigen Alkaliferrihexafluoriden recht verschiedenen Eigenschaften wäre die Frage zu erörtern, ob nicht vielleicht im Ammoniumsalz eine etwas andere Anordnung vorliegt als die angegebene, die sich bei allerdings anderer Raumgruppe für die übrigen Salze als recht wahrscheinlich erweist.

Die experimentellen Arbeiten zu der vorliegenden Untersuchung wurden teilweise am Institut für Strahlenforschung der Universität Berlin und teilweise im anorganisch-chemischen Institut der Universität Bern ausgeführt. Ich möchte den Herren Institutsdirektoren Prof. Dr. W. Friedrich und Prof. Dr. V. Kohlschütter für die mir gewährte Gastfreundschaft, sowie den Herren Mitarbeitern der betreffenden Institute für mannigfaltige Unterstützung meinen besten Dank ausdrücken.

Bern, Radiuminstitut der Bernischen Radiumstiftung.

Eingegangen den 4. November 1936.

## The Crystal Structures of $Cr_2Al$ and $Cr_5Al_8$ .

By A. J. Bradley, D. Sc., Royal Society Warren Research Fellow  
and S. S. Lu, Research Fellow of Tsing Hua University.

### Summary.

In an examination of the chromium-aluminium system by the X-ray powder method we found eleven phases, of which two were very simple and the remainder more complicated. We have succeeded in solving the structures of  $Cr_2Al$  and  $Cr_5Al_8$ .

At high temperatures the body-centred cubic solid solution of aluminium in chromium exists from 0 to 30 weight per cent of aluminium i. e. well beyond the composition  $Cr_2Al$ . On slow cooling at approximately  $850^\circ\text{C}$ , alloys with about 25 weight per cent of aluminium change from the body-centred cubic  $\alpha$  phase to a tetragonal  $\beta$  phase. This transformation is essentially an ordering process. A superlattice is formed by stacking three body-centered cubes one above another, in which two planes of chromium atoms alternate with one of aluminium. The space-group is  $D_{4h}^{17}$  ( $I4/mmm$ ).

The next phase found in slowly cooled chromium-aluminium alloys includes the composition  $Cr_5Al_8$ , the X-ray powder photographs of which show a marked resemblance to  $Cu_5Zn_8$ ,  $\gamma$ -brass, but the pattern is more complicated.  $\gamma$ -brass is cubic with 52 atoms per unit cell. These are divided between two like clusters of 26 atoms each, one at cube corners and one at cube centres. The arrangement of the atoms conforms entirely with cubic symmetry. The copper atoms belong to two groups of four and six. The zinc atoms belong to two groups of four and twelve.

In  $Cr_5Al_8$  the atomic grouping is much more complicated. There are the same clusters of 26 atoms grouped around points corresponding to cube corners and cube centres, but the cube is slightly distorted by elongation in the direction of a trigonal axis. The symmetry is no longer cubic but rhombohedral. This conforms with the atomic grouping, which consists of  $1 + 3 + 3 + 3$  chromium atoms and  $1 + 3 + 3 + 3 + 6$  aluminium atoms per cluster. Each group of 1, 3, or 6 atoms is symmetrical about one trigonal axis only, whereas the cubic of 4, 6, and 12 in  $\gamma$ -brass are symmetrical about each of the four threefold axes. The space-group of  $Cr_5Al_8$  is  $C_{3v}^5$  ( $R3m$ ), and the atomic coordinates are such that there is practically no displacement from the positions in  $Cu_5Zn_8$ .



X-ray Powder Photographs of  $Cr_2Al$ .

The structure analysis was made from powder photographs of  $Cr_2Al$  taken with copper and chromium  $K_\alpha$  radiations. The relation of the structure to a body-centered cube is apparent from the grouping of the strong lines on the chromium photograph. The weaker lines then fit in as superlattice lines, giving a threefold increase in the length of the cell, but not in the breadth.

More detailed information was obtained from the photograph taken with copper radiation. At first this was unsatisfactory, on account of the high absorption and scattering of soft rays from the specimen. The difficulty was eliminated by placing a nickel screen between the specimen and the photographic film. Usually this nickel screen is placed in the path of the incident beam for the purpose of filtering out the copper  $K_\beta$  radiation. In this case we replaced it by a cylinder of nickel foil coaxial with the specimen, of about 2 cm. diameter. Holes permitted the entrance and exit of the primary beam. The small diameter prevented the grain of the nickel foil from giving an uneven background on the photograph. In its new position the nickel screen served the double purpose of eliminating the copper  $K_\beta$  lines, and the soft X-rays generated by the specimen.

The results of measurements on the copper powder photographs are shown in Table I. The observed  $\sin^2 \theta$  values agree closely with the calculated values at very high angles where the errors are small. The dimensions of the unit cell are:

$$\begin{aligned} a &= 2.9984 \text{ \AA} \\ c &= 8.6303 \text{ \AA} \\ c/a &= 2.878. \end{aligned} \quad \text{Composition } 78.5\% \text{ Cr.}$$

Table I.

$hkl$	Radiation	$\sin^2 \theta$		Intensity	
		calc.	obs.	calc.	obs.
002	$CuK_\alpha$	.0317	} not measured	291	} not measured
101	$\alpha$	.0737		83	
004	$\alpha$	.1271		4	
110	$\alpha$	.1316	.1323	1219	} 3650
103	$\alpha$	.1373	.1379	2215	
112	$\alpha$	.1634	.1638	166	
114	$\alpha$	.2588		8	} 675
200	$\alpha$	.2633	.2642	485	
105	$\alpha$	.2644		182	
006	$\alpha$	.2860	.2863	172	176
202	$\alpha$	.2951	.2942	71	71

Table I (continuation).

<i>hkl</i>	Radiation	$\sin^2 \theta$		Intensity	
		calc.	obs.	calc.	obs.
211	$\alpha$	.3371		19	
204	$\alpha$	.3904		4	
213	$\alpha$	.4006	.4010	1040	1061
116	$\alpha$	.4177	.4179	381	386
107	$\alpha$	.4551		40	39
008	$\alpha$	.5085		31	29
220	$\alpha$	.5266		206	
215	$\alpha$	.5278	.5272	164	364
206	$\alpha_1$	.5484	.5486	322	327
222	$\alpha_1$	.5575		37	37
301	$\alpha_1$	.5994		6	
118	$\alpha_1$	.6391	.6402	116	119
	$\alpha_2$	.6423			
224	$\alpha_1$	.6527		2	
	$\alpha_2$	.6560			
310	$\alpha_1$	.6572	.6574	396	
	$\alpha_2$	.6605	.6616		742
303	$\alpha_1$	.6629	.6627	377	
	$\alpha_2$	.6662	.6668		
312	$\alpha_1$	.6889	.6894	78	73
	$\alpha_2$	.6924	.6931		
109	$\alpha_1$	.7082	.7078	234	238
	$\alpha_2$	.7118	.7120		
217	$\alpha_1$	.7173	.7170	64	65
	$\alpha_2$	.7209	.7215		
208	$\alpha_1$	.77059	.77067	136	129
	$\alpha_2$	.77444	.77457		
314	$\alpha_1$	.78416		4	
	$\alpha_2$	.78809			
305	$\alpha_1$	.78984	.78997	95	
	$\alpha_2$	.79379	.79375		135
0010	$\alpha_1$	.79327		27	
	$\alpha_2$	.79723			
226	$\alpha_1$	.81138	.81137	385	382
	$\alpha_2$	.81544	.81546		
321	$\alpha_1$	.86235		22	
	$\alpha_2$	.86666			
1110	$\alpha_1$	.92472		178	
	$\alpha_2$	.92934			
323	$\alpha_1$	.92581	.92581	1459	1791
	$\alpha_2$	.93044	.93092		
316	$\alpha_1$	.94282	.94282	1400	1458
	$\alpha_2$	.94753	.94753		
219	$\alpha_1$	.97117	.97117	1460	1475
	$\alpha_2$	.97602	.97603		

### The Space-Group.

Lines are found corresponding to all reflections  $hkl$  where  $h + k + l$  is even. The following tetragonal space-groups are theoretically possible:

$S_4^2$	$I\bar{4}$	$C_4^5$	$I4$
$C_{4h}^6$	$I4/m$	$D_{2d}^0$	$F42/m$
$D_4^0$	$I42$	$D_{2d}^{11}$	$I42/m$
$D_{4h}^{17}$	$I4/mmm$	$C_{4v}^0$	$I4/mmm$ .

The most symmetrical of these is  $D_{4h}^{17}$ . Since it is possible to find parameter values which give a perfect intensity check for this space-group, it is unnecessary to consider a lower symmetry.

Ideally there are four chromium atoms and two aluminium atoms per unit cell. The co-ordinates are:

$$\begin{aligned} (A) \quad & 0, 0, 0; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}. & Al \\ (B) \quad & 0, 0, u; \quad 0, 0, \bar{u}, & Cr, \\ & \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + u; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u. \end{aligned}$$

where  $u = .319_2$ . This value was found from Fig. 1 which shows the calculated changes in  $F$  on varying  $u$  from the formula  $F = 2(f_{Al} + 2f_{Cr})$

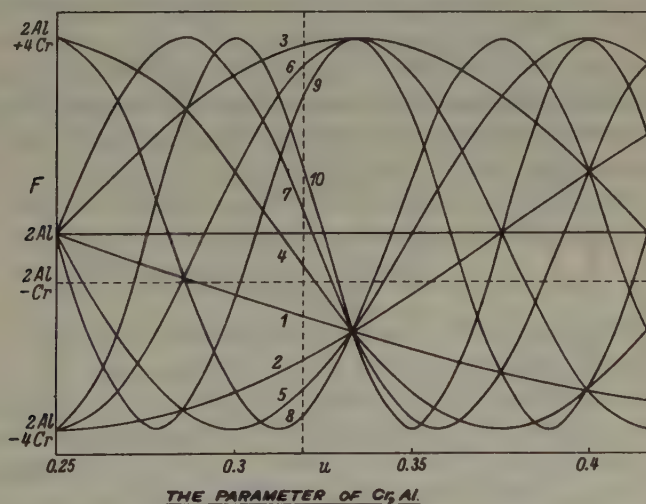


FIG. 1.

$\cos 2\pi lu$ ). The ten curves given correspond to the ten values of  $l$  in the observed list of reflections. Along the horizontal dotted line  $F$  is approximately equal to zero. Positive  $F$  values are to be measured upwards from this line, and negative  $F$  values downwards. The scale is drawn as a



function of  $f_{Al}$  which is taken to be approximately equal to  $(\frac{1}{2})f_{Cr}$ . These values must therefore be multiplied by  $f_{Al}$  for the appropriate  $\theta$  value, and some correction is necessary to allow for the exact value of  $f_{Cr}$ . Strong reflections will be found at the top of the diagram, and absent or very weak reflections near the horizontal dotted line. The observations include strong reflections when  $l = 3, 6$ , or  $9$ , while when  $l = 1$  or  $4$  the lines are missing. The parameter  $u$  is therefore to be found in the neighbourhood of the vertical dotted line. A more exact value of the parameter was obtained from a comparison of the extremely sensitive lines 109 and 217, but the final selection was made in order to obtain a set of values to agree as closely as possible with the whole sequence of observed values.

The scale of the observed intensities was reduced to the scale of the calculations with the introduction of an empirical temperature factor<sup>1</sup>). This was done in the following way:

The observed intensity  $I_{obs.}$  is given by the formula

$$KI_{calc.} e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} = I_{obs.}, \quad (1)$$

where  $K$  is an arbitrary constant,  $I_{calc.}$  is the calculated intensity;  $\theta$  the glancing angle,  $\lambda$  the wave-length and  $B$  the temperature factor. From (1)

$$\log_{10} (I_{calc.}/I_{obs.}) = B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \log_{10} e - \log_{10} K. \quad (2)$$

From (2) a straight line should be obtained by plotting  $\log_{10} (I_{calc.}/I_{obs.})$  against  $\sin^2 \theta / \lambda^2$ . The value of  $B$  found from the slope of the line in Fig. 2

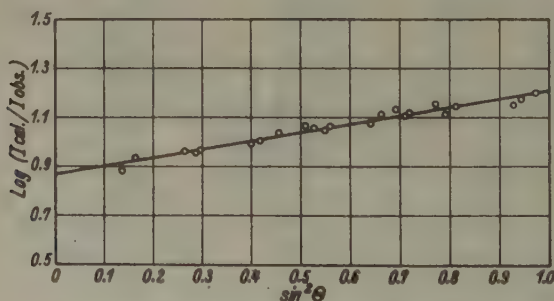


Fig. 2. The intensity agreement for  $Cr_2Al$ .

is 1.86. The final value of  $u$  was chosen to give the best possible grouping of the points about the straight line, and is used for the calculated intensities in Table I. The agreement with the observed values is extremely satisfactory.

<sup>1</sup>) This is a mean value for the two kinds of atoms.

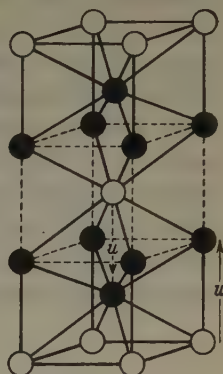
### The Interatomic Distances.

A drawing of the structure is given in Fig. 3, and the interatomic distances are shown in Table II. The distance  $Cr-Cr$  is very near to that in the pure metal, while the distances of aluminium from chromium are intermediate between those in the two elements. That the distance  $Al-Al$  is greater than in the pure metal may not be significant, as it is probably not a decisive factor in the structure.

Table II.

$Cr_2Al$		Elements
$Cr-Cr$ (centre)	2.43 Å	2.49 Å (b. c. c.)
$Al-Cr$ (centre)	2.63 Å	
$Al-Cr$ (edge)	2.75 Å	
$Al-Al$	2.99 Å	2.86 Å (f. c. c.)

It is interesting to find that the composition range of  $\beta$   $Cr-Al$  does not include the ideal composition  $Cr_2Al$ , even after the most favourable heat treatment. After slow cooling the phase range is considerable, but there is always an excess of aluminium. This behaviour compares with that of the  $\theta$  phase of the  $CuAl$  system, where homogeneity is only found if there is an excess of aluminium. Alloys made up to the exact composition  $CuAl_2$  always contain an admixture of the next phase ( $CuAl$ ). So, in the present instance, alloys made up for the theoretical composition  $Cr_2Al$  contain two phases, the tetragonal  $Cr_2Al$  structure being mixed with the body-centred cubic structure.



●  $Cr$   
○  $Al$

Fig. 3.  $Cr_2Al$ .

### The Powder Photograph of $Cr_5Al_3$ , and the Unit Cell.

The structure analysis was made from a powder photograph of  $Cr_5Al_3$  taken with chromium  $K_\alpha$  radiation in a camera of 19 cms. diameter. A vanadium screen was used to remove the  $\beta$  lines. The pattern is extremely like that of  $\gamma$ -brass,  $Cu_5Zn_8$ , but the large resolution enabled us to observe the splitting up of the lines of the cubic pattern due to a rhombohedral deformation. The rhombohedral angle was found from measurements of six components produced by the splitting up of the cubic line 54, which has the indices 724, 633, 552.

Theoretically a rhombohedral deformation gives the ten components shown in the first column of Table III. In the second column we have

converted the indices to their hexagonal equivalents. In the third column  $\sin^2 \theta$  is expressed in the quadratic form as a function of the two variables  $x$  and  $y$ ,  $f(x) + f(y)$ , where  $f(x) = \frac{1}{3}(h^2 + hk + k^2)\lambda^2/4a^2$  and  $f(y) = l^2\lambda^2/4c^2$ . In an undeformed cubic crystal the ratio of  $x$  to  $y$  would be exactly 2 to 1, so that all of the figures in column 3 would be equal. The departure from cubic symmetry destroys this equivalence. The amount by which the  $\sin^2 \theta$  values are opened out is given in the fourth column, the line 336 being taken as standard. The theoretical differences between the  $\sin^2 \theta$  values for line 336 and the other components of line 54 are given in this column. These are proportional to the integers shown in the fifth column, which are equal to  $L^2/4$  in hexagonal indices. This shows that  $\sin^2 \theta$  for each member of the group of lines derived from the cubic line 54 varies linearly with  $L^2$  expressed in hexagonal notation.

Table III.

$hkl$ rhom. bohedral	$HKI, L$ hexagonal	$\sin^2 \theta^1)$	$\sin^2 \theta$ $-\sin^2 \theta_{336}$	Propor- tionality $L^2/4$	$\sin^2 \theta$ (obs.)	
					$CrK_{\alpha_1}$	$CrK_{\alpha_2}$
255 } 336 }	303 } 033 }	12	$9x + 144y$	$144y - 72x$	36	.84659 .84962
127	156	10	$31x + 100y$	$100y - 50x$	25	.85550 .85845
127 } 255 }	358 } 707 }	8	$49x + 64y$	$64y - 32x$	16	.86268 .86538
127 } 336 }	398 } 639 }	6	$63x + 36y$	$36y - 18x$	9	.86824 .87176
127	198	4	$73x + 16y$	$16y - 8x$	4	.87176 .87515
255	3107	2	$79x + 4y$	$4y - 2x$	1	.87515 .87811
336	099	0	$81x$			

The last two columns of Table III include all the observed  $\sin^2 \theta$  values for the group of lines derived from 54. These are allotted to  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  but there is some overlapping,  $\alpha_2$  of 127 and 336 coincides with  $\alpha_1$  of 127, and  $\alpha_2$  of 127 coincides with  $\alpha_1$  of 255 and 336. Allowing for slight errors due to these causes the two series of  $\sin^2 \theta$  values should lie on two straight lines when plotted against  $L^2$  in hexagonal notation. This has been done in Fig. 4. The agreement is so good that there can be no doubt of the rhombohedral symmetry. The slopes of the lines are a measure of the departure from cubic symmetry, while the ends of the two lines give accurate values of  $\sin^2 \theta$  for 336.

$$\left. \begin{aligned} 1) \quad x &= 4/3 \lambda^2/4a^2 \\ y &= \lambda^2/4c^2 \end{aligned} \right\}$$



The rhombohedral angle  $\alpha$  may be calculated from the formula

$$\cos \alpha = \frac{\sin^2 \theta_{\bar{5}\bar{5}6} - \sin^2 \theta_{336}}{\frac{1}{3} \sin^2 \theta_{\bar{5}\bar{5}6} + \sin^2 \theta_{336}}. \quad (3)$$

The cube edge  $a$  is given by

$$a = \frac{\lambda}{2} \frac{1}{\sin^2 \theta_{\bar{5}\bar{5}6}} \sqrt{108 \frac{3 \sin^2 \theta_{336} + \sin^2 \theta_{\bar{5}\bar{5}6}}{9 \sin^2 \theta_{\bar{5}\bar{5}6} - \sin^2 \theta_{336}}}, \quad (4)$$

where  $\lambda$  is the wave-length.

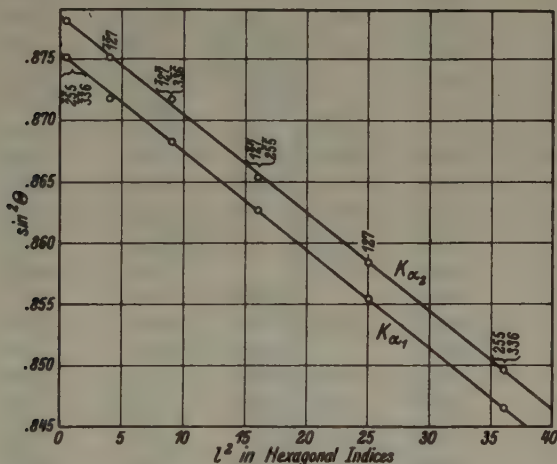


Table IV.

$hkl^{1)}$	Radiation	$\sin^2 \theta$		$hkl$	Radiation	$\sin^2 \theta$	
		calc.	obs.			calc.	obs.
011	$CrK_{\alpha}$	.0316	.0319	334	$\alpha$	.5483	
011	$\alpha$	.0324		035, 334	$\alpha$	.5507	
002	$\alpha$	.0640		244	$\alpha$	.5639	.5634
112	$\alpha$	.0941		008, 244	$\alpha$	.5767	.5762
112	$\alpha$	.0965	.0961	244	$\alpha$	.5832	.5825
112	$\alpha$	.0973		235	$\alpha$	.5963	.5964
022	$\alpha$	.1265		116	$\alpha$	.6036	
022	$\alpha$	.1297		116, 235	$\alpha$	.6092	.6088
013	$\alpha$	.1590		116, 235	$\alpha$	.6132	
013	$\alpha$	.1614		235	$\alpha$	.6164	
222	$\alpha$	.1874	.1868	026	$\alpha_1$	.6353	
222	$\alpha$	.1938	.1929		$\alpha_2$	.6375	
123	$\alpha$	.2198		026	$\alpha_1$	.6449	
123	$\alpha$	.2239			$\alpha_2$	.6471	
123	$\alpha$	.2263		145	$\alpha_1$	.6605	
123	$\alpha$	.2271			$\alpha_2$	.6627	
004	$\alpha$	.2563		145	$\alpha_1$	.6677	
033, 114	$\alpha$	.2847	.2844		$\alpha_2$	.6700	
114	$\alpha$	.2887		145	$\alpha_1$	.6797	
114	$\alpha$	.2912		145	$\alpha_1$	.6805	
033	$\alpha$	.2920	.2935	145	$\alpha_2$	.6820	
024	$\alpha$	.3172		145	$\alpha_2$	.6829	
024	$\alpha$	.3236		226	$\alpha_1$	.6929	
233	$\alpha$	.3440	.3437		$\alpha_2$	.6953	
233	$\alpha$	.3536	.3545	226	$\alpha_1$	.7057	
233	$\alpha$	.3560			$\alpha_2$	.7081	
224	$\alpha$	.3765	.3758	226	$\alpha_1$	.7121	
224	$\alpha$	.3861	.3856		$\alpha_2$	.7146	
224	$\alpha$	.3893	.3884	136	$\alpha_1$	.7253	.7255
134	$\alpha$	.4089			$\alpha_2$	.7278	.7279
015, 134	$\alpha$	.4145	.4142	136	$\alpha_1$	.7325	
015	$\alpha$	.4185			$\alpha_2$	.7350	
134	$\alpha$	.4209	.4201	136	$\alpha_1$	.74219	.74216
134	$\alpha$	.4217		136	$\alpha_1$	.74460	.74458
125	$\alpha$	.4738		136	$\alpha_2$	.74472	
125	$\alpha$	.4794		136	$\alpha_2$	.74713	.74787
125	$\alpha$	.4834		444	$\alpha_1$	.74894	
125	$\alpha$	.4858			$\alpha_2$	.75149	
044	$\alpha$	.5062		444	$\alpha_1$	.77460	.77455
044	$\alpha$	.5191			$\alpha_2$	.77724	.77748
334	$\alpha$	.5315		345	$\alpha_1$	.78135	
035	$\alpha$	.5387			$\alpha_2$	.78400	

1) For convenience, the indices are referred to the pseudo-cubic unit.

Table IV (continuation).

$hkl$	Radiation	$\sin^2 \theta$		$hkl$	Radiation	$\sin^2 \theta$	
		calc.	obs.			calc.	obs.
055	$\alpha_1$	.79017	.79005	127	$\alpha_2$	.87077	.87140
	$\alpha_2$	.79286	.79277	255	$\alpha_1$	.87183	
017	$\alpha_1$	.79739		127	$\alpha_2$	.87424	.87479
	$\alpha_2$	.80010		336	$\alpha_1$	.87479	
017, 345	$\alpha_1$	.80300		255	$\alpha_2$	.87504	.87776
	$\alpha_2$	.80573		336	$\alpha_1$	.87721	
345	$\alpha_1$	.80701		246	$\alpha_2$	.87802	.89476
345	$\alpha_1$	.80942			$\alpha_1$	.87858	
345	$\alpha_2$	.80976			$\alpha_2$	.88156	.89770
055	$\alpha_1$	.81022	.81007	246	$\alpha_1$	.89462	
345	$\alpha_2$	.81217			$\alpha_2$	.89767	.90423
055	$\alpha_2$	.81297	.81292	246	$\alpha_1$	.90424	
046	$\alpha_1$	.82258	.82280		$\alpha_2$	.90731	.90712
	$\alpha_2$	.82538	.82579	246	$\alpha_1$	.90745	
046	$\alpha_1$	.84183			$\alpha_2$	.91053	.92293
	$\alpha_2$	.84469		037	$\alpha_1$	.91984	
255, 336	$\alpha_1$	.84617	.84617		$\alpha_2$	.92293	.93665
	$\alpha_2$	.84905	.84920	037	$\alpha_1$	.93665	
127	$\alpha_1$	.85499	.85509		$\alpha_2$	.93983	.97580
	$\alpha_2$	.85790	.85805	156, 237	$\alpha_1$	.97580	
127, 255	$\alpha_1$	.86221	.86229		$\alpha_2$	.97912	.97913
	$\alpha_2$	.86514	.86500	156	$\alpha_1$	.98463	
127, 336	$\alpha_1$	.86783	.86787		$\alpha_2$	.98797	

## The Space-Group.

We have shown that the positions of the lines on the powder photographs are consistent with a rhombohedral deformation of a body-centred cubic structure. The pseudo-cubic unit contains 52 atoms, which is the same as in the  $\gamma$ -brass type of structure. The positions of the strong lines show that the atomic co-ordinates are little different from those in the cubic structure. The space-lattice is rhombohedral with lattice points corresponding to the centres and corners of the pseudo-body-centred cubic lattice as in Fig. 5. Here the pseudo-cubic unit is shown dotted, and the rhombohedral unit is indicated by the full lines.

There are no halvings of the spacings, which allows a considerable number of

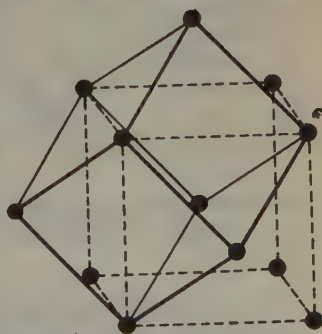


Fig. 5. The rhombohedron derived from a body-centred cube.



space-groups. Of all those theoretically possible only two can be derived from the cubic space-group of  $\gamma$ -brass. ( $T_d^3$ ,  $I43m$ ). These are:

and  $C_{3v}^5$   $R3m$  which is the more symmetrical,  
 $C_3^4$   $R3$  which lacks mirror planes.

The final agreement obtained for the intensities confirms the choice of the more symmetrical structure.

The rhombohedral unit contains 26 atoms per unit cell, the co-ordinates of which are given in Table V.

Table V.

Sets of Equivalent Positions	Coordinates	Occupying Atoms
1 $A_1$	$a_1 a_1 a_1$	Cr
3 $A_2$	$a_2 \bar{a}_2 \bar{a}_2, \bar{a}_2 a_2 a_2, \bar{a}_2 \bar{a}_2 a_2$	Cr
1 $B_1$	$\bar{b}_1 \bar{b}_1 \bar{b}_1$	Al
3 $B_2$	$\bar{b}_2 b_2 b_2, b_2 \bar{b}_2 b_2, b_2 b_2 \bar{b}_2$	Cr
3 $C_1$	$c_1 c_3 c_3, c_3 c_1 c_3, c_3 c_3 c_1$	Cr
3 $C_2$	$c_2 c_4 c_4, c_4 c_2 c_4, c_4 c_4 c_2$	Al
3 $D_1$	$\bar{d}_1 \bar{d}_1 e_1, e_1 \bar{d}_1 \bar{d}_1, \bar{d}_1 e_1 \bar{d}_1$	Al
3 $D_2$	$\bar{d}_2 \bar{d}_2 e_2, e_2 \bar{d}_2 \bar{d}_2, \bar{d}_2 e_2 \bar{d}_2$	Al
6 $D_3$	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{d}_3 \bar{d}_3 \bar{e}_3, \bar{e}_3 \bar{d}_3 \bar{d}_3, \bar{d}_3 \bar{e}_3 \bar{d}_3 \\ \bar{d}_4 \bar{d}_4 \bar{e}_4, \bar{e}_4 \bar{d}_4 \bar{d}_4, \bar{d}_4 \bar{e}_4 \bar{d}_4 \end{array} \right.$	Al

There are 9 sets of equivalent positions, and 10 chromium atoms and 16 aluminium atoms are distributed among them. The nature of this distribution which determines the departure from cubic symmetry is shown in the last column.

Table VI.

A Comparison of the Atomic Coordinates of  $Cr_5Al_8$ ,  $Cu_5Zn_8$  and  $Cu_5Cd_8$ .

$Cr_5Al_8$	$Cu_5Zn_8$	$Cu_5Cd_8$	$Cr_5Al_8$	$Cu_5Zn_8$	$Cu_5Cd_8$
$a_1 = 0.097$	$a = 0.110$	$a = 0.097$	$c_4 = 0.006$	$d = 0.313$	$d = 0.300$
$a_2 = 0.103$			$d_1 = 0.291$		
$a_3 = 0.106$			$e_1 = 0.058$		
$b_1 = 0.164$	$b = 0.172$	$b = 0.161$	$d_2 = 0.322$		
$b_2 = 0.170$			$e_2 = 0.044$		
$b_3 = 0.172$			$d_3 = 0.330$		
$c_1 = 0.352$	$c = 0.355$	$c = 0.352$	$d_4 = 0.297$		
$c_2 = 0.352$			$e_3 = 0.042$		
$c_3 = 0.003$					

In co-relating the structure with that of  $\gamma$ -brass it is convenient to refer the co-ordinates to the pseudo-cubic unit. The 26 atoms surrounding either cube corners or cube centres are chosen to correspond with pseudo-

cubic symmetry. Selected in this way the atomic co-ordinates differ little from those found for  $\gamma$ -brass. The complete list of parameter values expressed in terms of the edge of the pseudo-cube is given in Table VI. The parameters of  $\gamma$ -brass ( $Cu_5Zn_8$ ) and  $Cu_5Cd_8$  are placed side by side for comparison with  $Cr_5Al_8$ .

### A Comparison of $Cr_5Al_8$ with $Cu_5Zn_8$ .

Although the atomic positions of  $Cu_5Zn_8$  and  $Cr_5Al_8$  are so similar, the distribution of aluminium and chromium atoms is quite different from that of copper and zinc. This is shown by Figures 6, 7, 8, and 9. Fig. 6 reproduces a diagram illustrating the structure of  $\gamma$ -brass. It shows a cluster of 26 atoms placed at the centre of a cubic unit cell. Similar clusters of 26 atoms are situated at each of the cube corners giving a total of 52 atoms per unit cell. These fall into 4 groups each of which conforms to the tetrahedral symmetry of the crystal; 4A atoms and 12D atoms are zinc, 4B atoms and 6C atoms are copper.

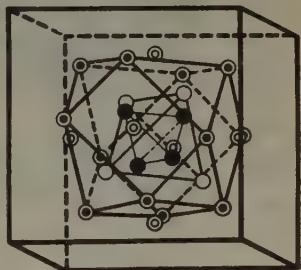


Fig. 6.  $\gamma$ -structure.

Fig. 7 gives a projection of the cluster looking down a threefold axis. The same view will be obtained in the direction of any of the other three triad axes. In Fig. 8 we have a projection of the corresponding 26 atoms of  $Cr_5Al_8$  looking down the threefold axis of the rhombohedral structure of  $Cr_5Al_8$ . The grouping of chromium and aluminium atoms although different from that of the copper and zinc atoms again conforms to the trigonal symmetry. Fig. 9 shows a view taken in a direction corresponding to one of the other threefold axes of the cube from which the rhombohedral structure is derived. In this deformed structure the

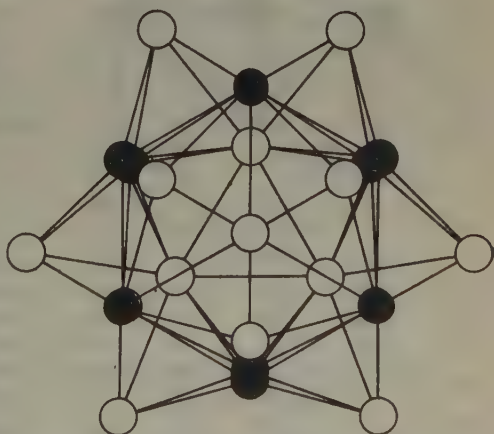


Fig. 7.  $Cu_5Zn_8$ . Projection perpendicular to trigonal axis. Cu black. Zn white.

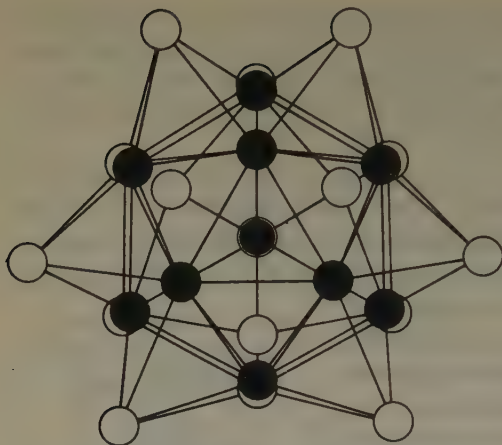


Fig. 8.  $\text{Cr}_5\text{Al}_8$ . Projection perpendicular to trigonal axis. Cr black. Al white.

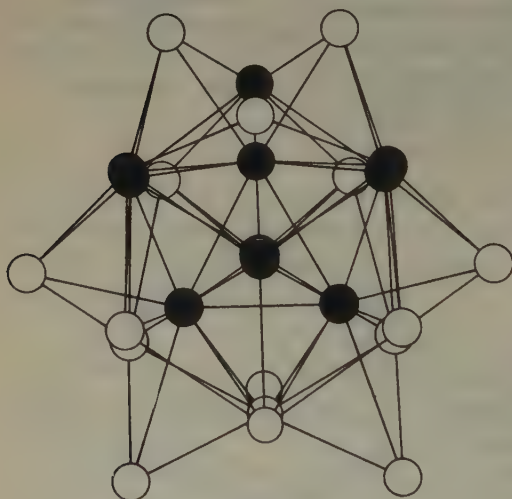


Fig. 9.  $\text{Cr}_5\text{Al}_8$ . Pseudo-trigonal axis. Cr black. Al white.

atomic positions are still arranged in an almost symmetrical manner about this axis. The atomic distribution, however, is now completely asymmetrical. Exactly the same asymmetrical view would be obtained by looking along either of the other two pseudo-threefold axes.

### The Method of Fixing the Atomic Distribution.

The determination of the atomic distribution was complicated by the process of finding the 17 parameters. It was necessary to carry on the two calculations concurrently. The method was one of successive approximation, starting from the structure of  $\gamma$ -brass ( $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ ). It may be followed from Tables VII, VIII and IX. At the outset it was supposed that the atomic coordinates were nearly the same as for  $\gamma$ -brass. There the copper and zinc atoms are so nearly equal in scattering power that the

intensities of the lines differ but little from those given by a random distribution of copper and zinc atoms. In the first column of Table VII, we give intensity values calculated for a structure of this type, though with somewhat modified parameters.  $a = 0.107$ ,  $b = 0.170$ ,  $c = 0.356$ ,  $d = 0.308$ ,  $e = 0.042$ . These figures were chosen after a consideration of the probable interatomic distances and must be regarded as a purely



arbitrary basis for comparison with the observed intensities. The atoms were given an average scattering power intermediate between those of chromium and aluminium, and the calculations were made from the theoretical  $f$  curves for chromium and aluminium, uncorrected for the temperature factor.

Table VII.

$hkl$	Calculated Intensity							Observed Intensity
	I	II	III	IV	V	VI	VI'	
233	475	401	571	428	348	355	74	84
2 $\bar{3}$ 3	463	549	789	714	700	680	138	127
$\bar{2}$ 33	930	1065	890	952	952	1440	292	291
224	290	490	901	987	1061	1068	212	203
2 $\bar{2}$ 4	590	548	1010	1010	951	961	189	187
$\bar{2}$ 24	293	257	428	336	300	322	63	70
134	82	119	41	67	61	90	17	18
1 $\bar{3}$ 4	78	20	116	97	86	33	126	130
015	364	529	409	410	415	631		
0 $\bar{1}$ 5	362	216	219	133	112	148	28	25
1 $\bar{1}$ 4	79	134	158	195	256	464	88	65
$\bar{1}$ 14	80	63	122	106	75	85	16	11
136	850	688	883	619	630	521	67	76
1 $\bar{3}$ 6	862	320	211	138	198	158	20	
$\bar{1}$ 36	880	1561	1240	1400	1518	1470	185	172
$\bar{1}$ 36	890	1218	780	868	901	1163	146	132
444	1332	700	760	640	720	701	88	81
4 $\bar{4}$ 4	4270	4800	4560	4460	4250	4260	518	516
345	222	285	199	221	224	321	38	38
055	1660	955	1679	954	797	1000	120	101
017	7	70	138	162	172	204	24	
0 $\bar{1}$ 7	7	14	5	16	8	78	34	
3 $\bar{4}$ 5	235	114	99	90	190	217		
34 $\bar{5}$	243	129	212	304	386	385	45	44
345	250	300	130	191	216	49	6	
055	1770	2700	2999	3710	3715	3800	445	470
046	538	1100	869	830	723	1108	126	87
046	580	410	434	268	206	410	46	33
255	637	1600	1058	1180	1200	1030	720	729
336	1742	4010	4480	5190	5410	5480		
127	3990	3830	4920	5140	4660	3950	433	441
1 $\bar{2}$ 7	4100	5800	6945	7810	8110	7820	860	860
2 $\bar{5}$ 5	694	245	166	43	22	59		
1 $\bar{2}$ 7	4210	3420	3230	2130	1860	2665	871	961
336	3890	4800	7030	7020	6410	5385		
127	4310	3670	4270	4300	4390	4190	452	494
255	1047	372	600	275	194	108	11	0
336	2001	2550	2960	2490	2350	2360	252	255
246	560	163	137	150	120	168	18	

A Key to the Parameter Values used for the Calculations in Table VII.

Atomic Dis- tribution Parameters	Random		Cr in $A_2B_1B_2C_1$ Rest Aluminium			Cr in $A_1A_2B_2C_1$ Rest Aluminium	
	I	II	III	IV	V	VI	VI'
$a_1$	0.101	0.097	0.097	0.097	0.097	0.097	0.097
$a_2$	0.101	0.101	0.101	0.103	0.103	0.103	0.103
$a_3$	0.101	0.101	0.101	0.106	0.111	0.106	0.106
$b_1$	0.170	0.169	0.169	0.164	0.164	0.164	0.164
$b_2$	0.170	0.169	0.169	0.170	0.170	0.170	0.170
$b_3$	0.170	0.172	0.172	0.172	0.172	0.172	0.172
$c_1$	0.356	0.352	0.352	0.352	0.352	0.352	0.352
$c_2$	0.356	0.352	0.352	0.352	0.352	0.352	0.352
$c_3$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.003	0.003
$c_4$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.006	0.006
$d_1$	0.308	0.300	0.300	0.291	0.291	0.291	0.291
$e_1$	0.042	0.050	0.050	0.058	0.058	0.058	0.058
$d_2$	0.308	0.308	0.308	0.322	0.322	0.322	0.322
$e_2$	0.042	0.042	0.042	0.044	0.044	0.044	0.044
$d_3$	0.308	0.325	0.325	0.330	0.330	0.330	0.330
$d_4$	0.308	0.297	0.297	0.297	0.297	0.297	0.297
$e_3$	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042

A comparison of column (I) of Table VII with the observed values in the last column shows wide discrepancies. These cannot be explained simply by the atomic distribution, and parameter adjustments must be made. The method will be fully described in another paper, and here we shall only give an outline of the results. Column (II) of Table VII is a first step towards correcting the parameters. A random atomic distribution has again been chosen, but the parameters have been modified to give a better agreement between observed and calculated intensities.

From a comparison of Column (II) of Table VII with the observed values it is possible to restrict the number of ways in which the atoms may be distributed. Theoretically there are 52 ways in which 10 chromium atoms may be selected from the 26 atoms in conformity with rhombohedral symmetry, but only four of these may be expected to give an improved agreement between the observed and calculated intensities for the lines given in Table VII. The reflections of low order further restrict this number to two.

At first an attempt was made to obtain intensity agreements with the chromium atoms in  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  and  $C_1$ , the rest being aluminium. The parameters were gradually adjusted to give the best possible fit, and the successive steps are recorded in Columns (III), (IV), and (V) of

Table VII. The result was not entirely satisfactory. 233, 233 and 224 have not the correct relative values and 015 is far too low.

Finally in Column (VI), the atoms were distributed with chromium in  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_2$  and  $C_1$ , the rest being aluminium. After a suitable readjustment of the parameters, good agreement was obtained between observed and calculated intensities. To get the best results, a correction was introduced for the Debye effect in Column (VI').

Tables VIII and IX show how the choice of structures was limited. In Table VIII, sensitive lines were chosen from Table VII Column (II). (x) and (0) indicate that the calculations are improved by putting chromium atoms in the positions so indicated. (x) represents the indication of the cosine terms in the structure factor formula, (0) that of the sine terms. Table VIII shows that all the  $D$  atoms are occupied by aluminium, while  $B_2$  and  $C_1$  are occupied by chromium.

Table VIII.

$hkl$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$C_1$	$C_2$	$D_1$	$D_2$	$D_3$
224	0	$x0$	$x0$	0	$x0$	$x$	0		$x0$
$\bar{2}\bar{2}\bar{4}$	$x0$	0	$x0$	$x0$	$x0$	$x$	$x$	0	
136	0	$x$	$x$	$x0$		0	$x$		$x$
$\bar{1}\bar{3}\bar{6}$	$x0$		$x0$	$x$	$x$				
$\bar{4}\bar{4}\bar{4}$				$x$		0	$x$	$x$	
345	$x0$			$x0$	$x0$	$x$	$x$		
046			$x0$	$x$	0			0	
127	$x0$			$x$		$x$			
255		0	$x0$	$x0$	$x0$	$x$			
336		$x0$		0	0		$x$		$x$

Table IX shows how the four possibilities left from Table VIII were reduced to two. The distributions corresponding to the calculations in Table IX are

- (1)  $C_1, C_2, B_1, B_2$  Cr; remainder Al
- (2)  $C_1, C_2, A_1, B_2$  Cr; » Al
- (3)  $C_1, B_2, B_1, A_2$  Cr; » Al
- (4)  $C_1, B_2, A_1, A_2$  Cr; » Al.

Only (3) and (4) are possible from this table. As Table VII shows, (4) alone gives a very satisfactory fit of the observed and calculated intensities for a large number of reflections.

In concluding the discussion of the parameter adjustments, we may explain why we have chosen only a limited number of reflections for the comparison given in Table VII. The selected planes are those which, while giving strong lines, show marked differences from  $Cu_3Zn_8$ . In view of the



satisfactory agreement, it did not seem to be worth while to continue the calculations for the other reflections, especially since the general resemblance of the structure to  $Cu_5Zn_8$  must give the correct order of magnitude to such lines as 330 and 441 which are very strong and 440 which is absent.

Table IX.

$hkl$	Calculated Intensity				Observed Intensity
	1	2	3	4	
011	106	462	771	1465	m <sup>+</sup>
01 $\bar{1}$	168	168	635	635	
002	36	183	53	35	- w-m
112	280	285	53	46	
$\bar{1}\bar{1}2$	681	664	367	371	
$1\bar{1}\bar{2}$	258	226	46	52	
022	13	7	73	73	
02 $\bar{2}$	20	21	2	3	v. v. w.
013	51	39	5	0	
$0\bar{1}3$	29	128	20	15	
222	19	4	75	58	v. w.
$2\bar{2}\bar{2}$	46	93	114	153	

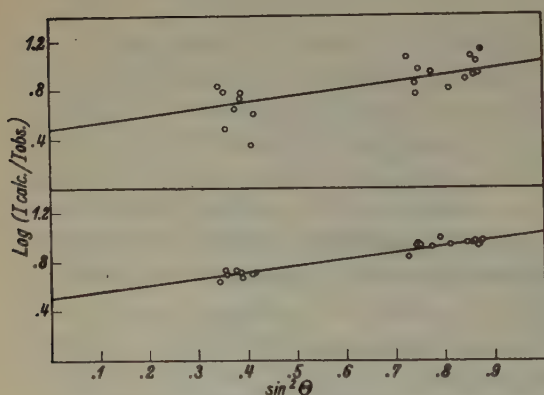


Fig. 10. The intensity agreement for  $Cr_5Al_8$ .  
(a) wrong distribution. (b) correct distribution.

Fig. 10 shows that with the correct atomic distribution and parameters the value of  $\log(I_{\text{calc.}}/I_{\text{obs.}})$  varies linearly with the value of  $\sin^2 \theta$ , whereas incorrect parameters and distribution give a wide scatter of points. The slope of the lower line gives a measure of the Debye factor to be applied in Column (VI).

### Interatomic Distances.

Table X gives a list of the interatomic distances in  $Cr_5Al_8$  compared with those in the pure metals. It should be noted that there is a difference between the structures of pure chromium and pure aluminium. The former is body-centred cubic, while the latter is face-centred cubic. This is partially responsible for the inequality in the interatomic distances.

There is, for this reason, less difference between the  $Cr-Cr$  distances and the  $Al-Al$  distances in  $Cr_5Al_8$  though on the average the  $Cr-Cr$  distances are the smaller. The  $Cr-Al$  distances are very little bigger, the mean value being 2.65, against 2.62 for  $Cr-Cr$  and 2.81 for  $Al-Al$ .

Table X.

$Cr_2Al_3$			Elements	$Cr_2Al_1$			Elements
	Neighbouring Atoms	Distances in Å	Distances in Å		Neighbouring Atoms	Distances in Å	Distances in Å
$Cr-Cr$	$A_1-A_2$	2.57	2.49	$Cr-Al$	$A_2-B_1$	2.56	—
	$A_2-A_3$	2.64	(b. c. c.)		$A_2-C_2$	2.62	
	$A_1-B_2$	2.60			$A_1-D_1$	2.52	
	$A_2-B_2$	2.60			$A_2-D_2$	2.88	
	$A_1-C_1$	2.58			$A_2-D_3$	2.71	
	$A_2-C_1$	2.64			$B_2-C_2$	2.68	
	$B_2-C_1$	2.74			$B_2-D_1$	2.64	
$Al-Al$	$B_1-C_2$	2.74	2.86		$B_2-D_2$	2.64	
	$B_1-D_2$	2.74	(f. c. c.)		$C_1-D_1$	2.72	
	$C_2-D_2$	2.90			$C_1-D_2$	2.75	
	$C_2-D_3$	3.01			$C_1-C_2^*$ (100)	2.65	
	$B_1-D_1^*$ (111)	2.73			$B_2-D_2^*$ (111)	2.54	
	$C_2-D_1^*$ (111)	2.91			$B_2-D_3^*$ (111)	2.63	
	$D_1-D_2^*$ (111)	2.66			$C_1-D_3^*$ (111)	2.54	

The authors are indebted to Professor W. L. Bragg F. R. S., for his kind interest in the work, which was carried out in the Physical Laboratories of the University of Manchester.

The aluminium used in the research was kindly supplied by the British Aluminium Company and Aluminium Française; the chromium was presented by Dr. Desch of the National Physical Laboratory and Dr. Patterson of the General Electrical Company.

Received, October 15, 1936.

# Beitrag zur Frage der Abhängigkeit der Verschiebungsgeschwindigkeiten der Flächen eines wachsenden Kristalles von seinen Begrenzungselementen.

Von E. Ernst in Münster i. W.

## Inhaltsübersicht.

	Seite
1. Untersuchungsziel . . . . .	38
2. Kristallisationsapparatur. Versuchslösung . . . . .	39
3. Versuchskristalle . . . . .	40
4. Die Wachstumskörper und ihre Behandlung . . . . .	40
5. Zentraldistanzen der Flächen . . . . .	44
6. Kantenlängen und Flächengrößen . . . . .	52
7. Verschiebungsgeschwindigkeiten $v_i$ der Einzelflächen . . . . .	58
8. Die Abhängigkeit der $v_i$ von den Abmessungen der Kristalle . . . . .	64
9. Zusammenfassung . . . . .	76
10. Literatur . . . . .	77

## 1. Untersuchungsziel.

Im Zusammenhang mit einer Untersuchung über die allgemeine mathematische Darstellung der Kinematik des Kristallwachstums<sup>1)</sup> war eine genauere Kenntnis der Abhängigkeit der Verschiebungsgeschwindigkeiten (abgek.: VG.) der Flächen eines wachsenden Kristalles von seiner Begrenzungsart von Interesse, als sie die Untersuchungen von O. Günther (1), A. Neuhaus (2), H. Spehl (3) und die Arbeiten von K. Spangenberg (4, 5, 7) vermitteln können, insbesondere war das Vorliegen von zusammengehörigen VG., Flächengrößen und Kantenlängen für mehrere Wachstumsstadien eines unter konstanten äußeren Verhältnissen wachsenden Kristalles erwünscht. Der Verfasser führte daher unter den gleichen apparativen Verhältnissen, unter denen die Untersuchungen von Neuhaus und Spehl durchgeführt worden sind — bei Konstanz der Temperatur, der Übersättigung und Rührgeschwindigkeit der Lösung —, einige Reihenbeobachtungen an wachsenden *NaCl*-Kristallen aus, an denen für 7—14 Wachstumsstadien Messungen der doppelten Zentraldistanzen sowie der Kantenlängen und Kantenabstände der auftretenden Flächen angestellt wurden. Um den Einfluß von Wachstumsteilnehmer auf die VG. auszuschalten bzw. möglichst zurückzudrängen, der sich

1) Oberbuchner, W., Beitrag zur formelmäßigen Darstellung der Kinematik des Wachstums eines polyedrischen Kristalles. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. (A) (im Druck).



nach den Untersuchungen von Neuhaus und nach eigenen Erfahrungen sehr stark bemerkbar machen kann, wurde stets nur ein Kristall in das Wachstumsgefäß eingesetzt und letzteres von sichtbaren Kristallkeimen möglichst freigehalten. Zur Feststellung der Abhängigkeit der VG. von den absoluten und relativen Flächengrößen wurde jeweils ein großer und kleiner Kristall den gleichen äußeren Wachstumsverhältnissen ausgesetzt. Untersuchungen bei zwei verschiedenen Übersättigungen der Lösung bezweckten eine schärfere Trennung des Einflusses der äußeren Abmessungen der Kristalle auf die VG. von denjenigen des Zustandes der Lösung.

## 2. Kristallisationsapparat. Versuchslösung.

Zu den Versuchen verwandte ich die gleiche Apparatur, die H. Spehl für seine Untersuchungen zusammengestellt und beschrieben hat, mit der Abweichung, daß versuchsweise eine elektrische Heizung mit Tauchsieder und elektrischem Regulator eingebaut wurde, die jedoch keine so genaue Temperaturkonstanz zu erzielen gestattete wie die von Spehl angewandte Gasheizung mit  $Hg + CaCl_2$ -Regulator. Alle Wachstumsversuche wurden bei einer Thermostaten temperatur von  $30,45^\circ C \pm 0,03^\circ$  ausgeführt. Es waren ferner: Lösungsmenge: etwa 2,6 l, Lösungsoberfläche:  $200\text{ cm}^2$ , freier Luftraum über der Lösung: 0,8 l, Rührgeschwindigkeit der Lösung: 100 und 130 Umdrehungen pro Minute.

Wie Vorversuche ergaben, ist bei dem Einsatz von nur einem Kristall in das Wachstumsgefäß, wenn Kristallkeimbildung im Gefäß (unter den oben angegebenen Verhältnissen) und damit eine Beeinflussung der VG. der Flächen durch Wachstumsgenossen möglichst vermieden werden sollen, höchstens eine so geringe Durchblasgeschwindigkeit der trockenen Luft zulässig, wie sie Neuhaus — bei der Anwendung von gleichzeitig mehreren Kristallen und sonst nahe gleichen Versuchsdaten — als angewandten Minimalwert angibt (etwa 20 l/Tag). Um solche und noch kleinere gleichmäßige Durchblasgeschwindigkeiten zu erzielen, die mit einem an die Druckluftbombe angesetzten Feinreduzierventil nicht erhalten werden konnten, wurde zwischen das Ventil und die Trockensapparat eine teilweise mit  $Hg$  gefüllte Waschflasche eingeschaltet, an der sich das Einleitungsrohr beliebig tief in das  $Hg$  eintauchen ließ.

Die bei allen, insgesamt sich über mehrere Monate erstreckenden Wachstumsversuche benutzte gleiche, rein wässrige Lösung von Kochsalz (DAB. V) wurde bei den ersten Versuchsreihen nach jedem Versuch, nach dem Kristallbildungen am Boden des Gefäßes — meist unter der Achse des Rührers — erkennbar waren, durch vorsichtiges Umgießen von

den sichtbaren Keimen befreit. Von einer häufigen Filtrierung der Lösung habe ich wegen ihrer etwaigen stärkeren Verunreinigung durch Filterfasern abgesehen. Bei den Versuchsreihen mit kleinster Durchblasgeschwindigkeit wurde nach je zwei Wachstumsperioden, auch wenn keine Keime im Gefäß zu erkennen waren, die Lösung umgegossen und das Wachstumsgefäß gereinigt. Die Einstellung der Lösung erfolgte immer von einer etwa  $1^{\circ}$  über der Versuchstemperatur liegenden Temperatur aus durch sehr langsame Abkühlung bei Rührung der Lösung und einem etwa eintägigen Einsatz eines Probekörpers.

### 3. Versuchskristalle.

Die durchweg in Kugelform angewandten Probekörper wurden aus vorzüglich rein gewachsenem und glatt spaltendem Staßfurter Steinsalz hergestellt. Aus nahe würfelförmigen Spaltstücken ergaben sich durch vorsichtige Bearbeitung mit einer Feile rohkugelige Gebilde, die mit feinstem Carborundum und Öl in einem rotierenden halbkugelförmigen Futter zu Kugeln so weit zugeschliffen wurden, daß die Spaltflächen noch als kleine Kugelabschnitte zu erkennen waren. Zur freien Aufhängung der Kugeln im Wachstumsgefäß wurden in der Nähe der einen Spaltfläche, an der Stelle der späteren Ausbildung der »Zwischengebiete« zwei enge flachliegende und zusammentreffende Kanäle gebohrt, durch welche sich ein Pferdehaar ziehen ließ. Dadurch waren sämtliche beim Wachstum der Kristalle auftretenden Flächen ungestört der Messung zugänglich, das Haar selbst war meist nach kurzer Zeit störungsfrei und fest umgewachsen.

Die Weiterbehandlung der mattgeschliffenen Kugeln erfolgte, wie üblich: gute Reinigung vom Schleifmittel mittels Alkohol, kurze Lösung im destillierten Wasser, bis die Oberfläche glatt und klar durchsichtig wurde, Trocknen mit absolutem Alkohol, vor Einhängen in das Wachstumsgefäß langsame Erwärmung in einem Luftthermostaten bis auf  $1^{\circ}$  Grad über Thermostatentemperatur. — Von einer Wägung der Kugeln und den aus ihnen entstandenen Wachstumskörpern wurde abgesehen, die unten angegebenen Gewichte der Ausgangskristalle sind mittels Kugeldurchmesser und Dichte des *NaCl* berechnet worden.

### 4. Die Wachstumskörper und ihre Behandlung.

Abgesehen von einigen kürzeren, insbesondere der Feststellung der geeigneten Luftdurchleitungs- und Rührgeschwindigkeit dienenden Beobachtungsreihen, wurden vier längere Versuchsreihen I—IV mit den Kristallen 1—4 durchgeführt. Die Reihen I und II wurden bei größerer

(Luftdurchleitung = 22 l/Tag, Salzabscheidung = 0,238 g/Tag = 0,035% pro Tag), die Reihen III und IV bei geringerer Übersättigung der Lösung (Luftdurchleitung = 14,8 l/Tag, Salzabscheidung = 0,160 g/Tag = 0,023% pro Tag) ausgeführt. Den gleichen äußeren Wachstumsverhältnissen wurde jeweils ein größerer Kristall (Kr. 1: 39,2 g, Kr. 3: 48,5 g) und

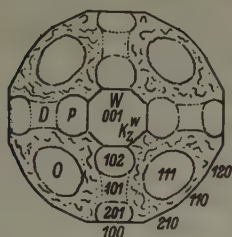


Fig. 1.

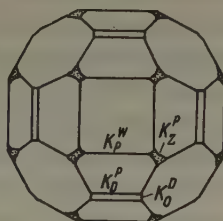


Fig. 2.

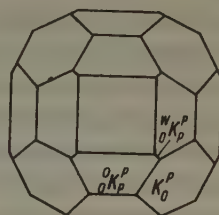


Fig. 3.

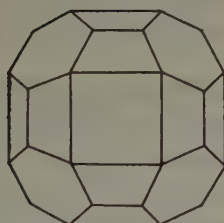


Fig. 4.

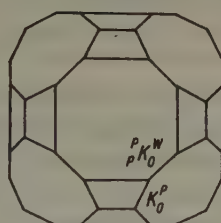


Fig. 5.

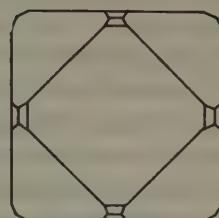


Fig. 6.

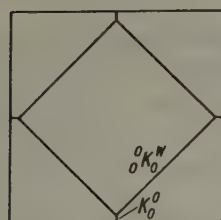


Fig. 7.

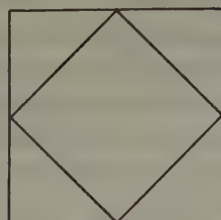


Fig. 8.

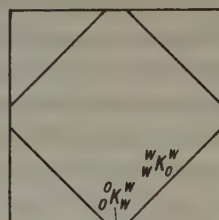


Fig. 9.

Fig. 1—9. Parallelprojektionen auf (001) von Steinsalzwachstumskörpern verschiedenen Stadiums.

ein kleinerer Kristall (Kr. 2: 11,3 g, Kr. 4: 11,7 g) ausgesetzt. Bei den Reihen I und II, wie auch bei III und IV, wurde immer abwechselnd der große und kleine Kristall für sich in das Wachstumsgefäß eingesetzt. Wegen der immer noch verschiedentlich aufgetretenen Kristallkeimbildung im Wachstumsgefäß, gelegentlicher kurzer apparativer Störungen und der nicht ganz einwandfreien Behandlung der Kristallkörper (Reini-



gung mit Alkohol, s. unten) sind die Messungen an den Kristallen 1 und 2 nicht so zuverlässig wie die an den Kristallen 3 und 4, sie sind unten zur Bestätigung mancher an den beiden letzten Beobachtungsreihen gemachten Feststellungen angeführt. Die beiden ersten Versuchsreihen sind außerdem durch das Fehlen der Messungen an den Flächen {110} unvollständig, da anfänglich nur das Verhalten der polyedrischen Kristalle interessierte, so daß die Messungen an den Flächen {110}, die nur während der Ausbildung der Zwischengebiete auftreten, unterblieben.

Die Art der an den Wachstumskörpern (abgek.: WK.) in den verschiedenen Stadien auftretenden Flächen und deren gegenseitigen Verdrängung sowie die Güte der Ausbildung der Flächen und der Gesamtkristalle ist die gleiche, wie sie A. Neuhaus beschrieben hat und wie dies zum Teil aus den Abbildungen 1—6 der Tafel I seiner Arbeit zu ersehen ist. Zur Klärlegung der Lage der in den Tabellen 7—10 angeführten Kanten am Kristall sowie der Gestaltung der WK. in den verschiedenen Wachstumsstadien sind in den Fig. 1—9 einige Parallelprojektionen der WK. auf (001) dargestellt.

Auf die feinere morphologische Ausbildung der Kristallflächen wird in einer anderen Veröffentlichung näher eingegangen, hier sei nur erwähnt, daß — in Übereinstimmung mit den Feststellungen von Neuhaus — einer anfänglichen Ausglättung eine immer mehr zunehmende Verrauhung der Flächen folgte, die schließlich die Ausmessung der Kristalle mit der unten beschriebenen Apparatur illusorisch machte und den Abbruch der Versuchsreihen veranlaßte.

Hier sei ferner die Behandlung der WK. außerhalb des Wachstumsgefäßes erwähnt, da diese m. E. auf die Größe der VG. einen maßgeblichen Einfluß ausübt. Denn nach den nachstehend angeführten Beobachtungen dürfte die makro- bis mikroskopische, vielleicht auch die knapp submikroskopische Beschaffenheit der Kristallflächen (Hügel- und Grübchenbildungen), neben der Gestaltung der zu den Kristallflächen parallelen Netzebenen und der sogen. äußeren Faktoren, mitverantwortlich sein für die Größe der geometrischen VG. der Kristallflächen.

1. Einige mit einem Schraubentaster ausgemessenen WK. wiesen für die Flächen der gleichen Form am gleichen WK. wie auch an den WK. der verschiedenen Wachstumsstadien auffallend unregelmäßig wechselnde VG. auf, die offenbar durch verschieden starke Verkratzung der Flächen bei der Ausmessung und verschiedenen raschen Ausheilung dieser Störungen verursacht worden waren.

2. Die Kristalle 1 und 2 der Versuchsreihen I und II wurden etwa 3 Monate nach dem eigentlichen Abschluß dieser Versuchsreihen, nach-

dem jeder Kristall in der Zwischenzeit in einem mit  $\text{CaCl}_2$  gefüllten Exsikkator aufbewahrt worden war, erneut dem Wachstum unterworfen. Trotzdem die Kristalle 3 und 4 der Versuchsreihen III und IV in der gleichen Lösung kurz nachher ein normales Verhalten zeigten, wuchsen die Flächen der Kristalle 1 und 2 mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit weiter, als nach den letzten Beobachtungen der Versuchsreihen I und II zu erwarten war. Man vergleiche hierzu die letzten  $v$ -Werte der Tabellen XV und XVI sowie die rechten Enden der  $v$ -Kurven der Flächen 001 und 111 in den Fig. 11 und 12. Offenbar hat in der langen Zwischenzeit eine gewisse Inaktivierung der Kristalloberfläche durch Adsorbierung von Gasen oder Festsetzung von Staubteilchen stattgefunden, die den erneuten Ansatz von  $\text{NaCl}$ -Substanz hemmte. Ein Analogon hierzu liegt in dem bekannten Versuch der orientierten Aufwachsung von  $\text{KJ}$ - oder  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Kriställchen auf Glimmer vor, der nur auf frischgespalteten reinen Platten gelingt.

3. Ein weiteres Beispiel, das den Einfluß verschieden beschaffener, gleichliegender Oberflächenteile eines Kristalles auf die Größe der VG. der betreffenden Flächenneigungen deutlich zu erkennen gibt, liefert der Versuch I. 4 der Spehlschen Untersuchung. Dort wurden zwei gleich große Kristallkörper, von denen der eine eine frisch präparierte Kugel, der andere ein Wachstumskörper von sehr frühem Wachstumsstadium war, gleichzeitig im gleichen Gefäß gleich lang dem Wachstum unterworfen. Obwohl die Gesamtwachstumszeit des ersten Kristalles geringer war als die des zweiten, zeigte ersterer nach dem Versuch doch ein wesentlich weiter fortgeschrittenes Wachstumsstadium als der andere, der zum zweiten Male schon in die Lösung eingesetzt worden war, zwischen den beiden Wachstumsperioden jedoch kurze Zeit in einem Exsikkator lag. Bei dem letzten Kristall hat offenbar außerhalb des Wachstumsgefäßes ebenfalls eine Inaktivierung, eine besonders starke der rauhen Gürtelzonen  $G_2$  stattgefunden, die bei diesem Kristall viel langsamer zuwuchsen als bei dem frisch präparierten Probekörper.

Diese Verhältnisse veranlaßten mich, bei den Versuchsreihen III und IV von der üblichen, bei den Vorversuchen und den Versuchsreihen I und II angewandten Reinigung der WK. mit absolutem Alkohol nach der Ausmessung und vor der Erwärmung im Luftthermostaten abzu sehen. Die aus dem Wachstumsgefäß genommenen WK. wurden mit glattem Filterpapier oder Watte abgetrocknet, nach Ablesen der Fasern mit Lupe und Pinzette möglichst bald auf der staubfrei gehaltenen Meßapparatur vermessen, in Präparatgläsern im Exsikkator aufbewahrt und möglichst bald wieder dem Wachstum ausgesetzt. Hierbei wurde eine Berührung

der WK. mit den ungeschützten Fingern vermieden, eine Reinigung der WK. mit irgendeiner Flüssigkeit oder durch Abpinseln unterlassen. Die so behandelten WK. zeigten einen viel gleichmäßigeren Gang in den Veränderungen ihrer VG. als die Kristalle 1 und 2. Einwandfrei, nur von den Verunreinigungen der Lösung beeinflusste VG. der Flächen dürften demnach nur bei Belassung der WK. in der Lösung während der Messung der Abmessungen der Kristalle — etwa mit einem Kathetometer — zu erhalten sein. Hierbei kommt auch der Einfluß einer Verschiedenheit zwischen der Temperatur des frisch eingesetzten WK. und der Lösung sowie eine zunehmende Verunreinigung der Lösung durch Staubeilchen und Filterfasern zum Wegfall.

### 5. Zentraldistanzen der Flächen.

Die Bestimmung der doppelten Zentraldistanzen  $2Z$ , der Abstände der parallelen Flächen an den 10—20 mm Durchmesser aufweisenden WK. erfolgte anfangs bei den großen Kristallen mit einer Schublehre, bei den kleinen mit einem Schraubentaster. Die Schublehre erwies sich als zu ungenau, von der Verwendung des genaueren Schraubentasters wurde bald abgesehen, da die ebene Fläche der Schraube bei ihrem drehenden Aufsatz auf die Kristallfläche letztere leicht verkratzte. Es wurde daher die nachstehend beschriebene Meßvorrichtung zusammengestellt, welche die Kristallflächen nicht beschädigt und die Ausmessung großer und kleiner WK. mit gleicher Genauigkeit zuläßt.

Ein Fuesssches Sphärometer mit einer Meßspindel von  $\frac{1}{2}$  mm Ganghöhe, an deren Teilungsscheibe 0,002 mm ablesbar und 0,0005 mm schätzbar sind, wurde, um auch größere Kristalle ausmessen zu können, auf drei 2 cm dicke, auf gleiche Höhe abgeschliffene Glasklötze gestellt, die auf die Spiegelglasplatte des Sphärometers aufgeklebt sind. Kleine, auf die Klötze gekittete Glasstreifen verhindern ein Abrutschen der Füße des Sphärometers, lassen diesen aber einen kleinen Spielraum. Unterhalb der Meßspindel liegt auf der Spiegelglasplatte ein passend gewählter Objektträger, der in der Grenzschrift zur Unterlage deutliche Interferenzfarben auftreten läßt. Die größeren Kristalle kommen direkt auf den Objektträger zu liegen, die kleineren werden auf einen planparallel geschliffenen, auf den Objektträger gestellten Glasblock von etwa 1,4 cm Höhe gesetzt. Dieser Glasblock von bekannter Dicke dient zugleich zur Nullpunktsbestimmung der Sphärometerteilung. Kleine Holzkeile von passenden Keilwinkeln dienen als seitliche Stützen des Kristalles, wenn an diesem die Auflagerungsfläche sehr klein ausgebildet ist. Ein geeignet aufgestelltes, 3-fach vergrößerndes Brillenglas ermöglicht, die



Mitte der parallel zur Auflagerungsfläche des Kristalles liegenden Fläche ziemlich genau unter das kleine Stahlkügelchen zu rücken, in das die Meßspindel unten ausläuft. Die leichteste Berührung von Kügelchen und Kristallfläche macht sich durch eine deutliche Farbänderung oder Wanderung der Interferenzflecken des Objektträgers bemerkbar. Trotzdem auch hier der Aufsatz der Spindel auf die Kristallfläche bei einer Drehbewegung erfolgt, war nie eine Verkratzung oder Störung der Flächen bemerkbar, da die Berührung nahe punktförmig und dazu noch unter ganz geringem Druck erfolgt. — Mit dieser Meßvorrichtung können an geeigneten Objekten Einstellgenauigkeiten bis zu 0,0005 mm erzielt werden.

An den WK. wurden stets die für die Mitte der Flächen gültigen 2 Z gemessen, durch mehrfache (drei- bis zehnmalige) Verrückung der Kristalle und erneute Einstellung der Flächenmitten suchte ich Fehler in der Einstellung dieser Mitten, die sich bei gekrümmten Flächen stark bemerkbar machen, und solche, verursacht durch das etwaige Auftreten von kleinen Wachstumshügeln, abzuschwächen. Die Schwankungen der Messungen an den einzelnen Flächenpaaren bewegten sich, je nach der Glätte und Krümmung der Flächen, zwischen 0,002 und 0,02 mm, dabei wurden Unterschiede bis zu 0,06 mm zwischen den Mitte- und Außenrandeinstellungen an den in manchen Stadien stärker gekrümmten {111}- und {001}-Flächen festgestellt.

Als Ausgangsstadium für die 2 Z-Messungen (Stadium 1 der Tabellen) wählte ich den Zustand der, einen halben oder ganzen Tag unter den obliegenden Verhältnissen gewachsenen Kugeln, bei dem die verschiedenen Flächen gerade als deutliche, mehr oder weniger ebene Bildungen auftraten, die eine sichere Auflagerung der Kristallkörper auf die Meßapparatur zuließen. Aus der Lage des Aufhängehaares konnte jede Einzelfläche in jedem Wachstumsstadium wiedererkannt werden, so daß bei den Messungen immer die gleichen Flächen als Auflagerungsflächen gewählt und das Wachstum eines jeden Flächenpaares verfolgt werden konnte. Letzteres war zur Feststellung der Genauigkeit der Tabellenwerte erforderlich, da die Ausgangskörper keine ganz genauen Kugeln waren.

Zur Vereinfachung des Zahlenmaterials sind in den Tab. I—IV bei jeder Kristallform in jedem Wachstumsstadium nur die Mittel aus den 2 Z-Werten der einzelnen Flächenpaare angegeben,  $n$  ist die Zahl der gemittelten Werte. Jeder zur Mittelung verwendete Wert selbst ist das Mittel aus 3—10 Einzeleinstellwerten. Die 2 Z-Werte der Stadien 1—4 des Kristalles 1 (Tab. I) sind aus Messungen mit einer Schublehre, alle andern Werte, auch die der Tab. II—IV, aus Messungen mittels der oben beschriebenen Apparatur abgeleitet worden. In allen 4 Tabellen sind



die 2Z-Werte für den polyedrischen Kristall von denen für den nichtpolyedrischen, noch mit Zwischengebieten behafteten Kristall durch eine horizontale Lücke getrennt. In den Tabellen I und II ist zwischen den vorletzten und letzten Werten ebenfalls eine Lücke gelassen, da zwischen der Feststellung dieser Werte eine Zeit von etwa 3 Monaten verstrich

Tabelle I. Versuchsreihe I: Mittlere beobachtete doppelte Zentraldistanzen 2Z, der Flächen des Kristalles 1 nebst Fehlergrenzen F.

Kugeldurchmesser  $2r = 16,3$  mm, Gewicht = 39,2 g. Luftdurchleitung: 58 Blasen/Min. = 22 l/Tag, Rührgeschwindigkeit = 100 Umdrehungen/Min., Versuchstemperatur: 30,45° C.

Stadium	t	{001}			{111}			{210}			Tracht und Habitus des WK.
		2Z	F	n	2Z	F	n	2Z	F	n	
	Tage	mm	$\mu$ ±		mm	$\mu$ ±		mm	$\mu$ ±		
1	4,02	16,12	(347)	3	16,47	(45)	4	16,73	(145)	12	Figur 1
2	4,95	16,13	23	3	16,51	41	4	17,00	24	12	zwischen Fig. 1 u. 2
3	4,95	16,10	27	3	16,55	13	4	17,06	15	12	zwischen Fig. 1 u. 2
4	5,93	16,08	17	3	16,58	14	4	17,08	13	12	zw. Fig. 1 u. 2, nahe 2
5	9,83	16,064	11	3	16,871	17	4	17,651	11	12	zw. Fig. 4 u. 5
6	13,72	16,071	2	3	17,172	16	4	18,336	6	12	zw. Fig. 5 u. 6, nahe 5
7	17,60	16,116	7	3	17,619	4	4	19,432	23	12	zw. Fig. 5 u. 6, nahe 6
8	19,35	16,135	2	3	17,821	5	4	19,993	26	12	Figur 6
9	23,35	16,197	11	3	18,221	5	4	—	—	—	zw. Fig. 6 u. 7, nahe 7
10	26,22	16,273	4	3	18,556	3	4	—	—	—	zw. Fig. 8 u. 9, nahe 8
11	30,90	16,514	5	3	19,319	7	4	—	—	—	Figur 9
12	35,75	16,794	10	3	20,102	4	4	—	—	—	Figur 9
13	41,08	17,423	31	3	21,376	8	4	—	—	—	Figur 9
14	46,80	17,543	18	3	21,802	9	4	—	—	—	Figur 9

Anmerkung: Stadium 1—4: Messungen mit der Schublehre. Stadium 3: stärkerer Salzansatz am Rührer und Gefäßboden, kräftige Reinigung des WK. mit absolutem Alkohol. Stadium 5, 11, 12: geringer Keimansatz unter dem Rührer. Stadium 7, 9, 10: Rührermotor stand in den vorangehenden Wachstumsperioden je etwa 10 Stunden.

(s. o.). — Tracht und Habitus der WK. in den verschiedenen Wachstumsstadien gehen aus der letzten Spalte der Tab. I—IV und aus den Fig. 1—9 hervor.

Über die ungefähre Genauigkeit der Tabellenwerte geben die Größen F Auskunft. Die nichteingeklammerten Werte sind, entsprechend dem

Tabelle II. Versuchsreihe II: Mittlere beobachtete doppelte Zentraldistanzen  $2Z_i$  der Flächen des Kristalles 2 nebst Fehlergrenzen  $F$ .Kugeldurchmesser  $2r = 11,3$  mm, Gewicht = 13,1 g. Luftdurchleitung, Rührgeschwindigkeit und Versuchstemperatur wie bei Versuchsreihe I.

Sta- dium	$t$	{001}			{111}			{210}			Tracht und Habitus des WK.
		$2Z$	$F$	$n$	$2Z$	$F$	$n$	$2Z$	$F$	$n$	
	Tage	mm	$\mu$ $\pm$		mm	$\mu$ $\pm$		mm	$\mu$ $\pm$		
1	1,02	11,262	(186)	3	11,513	(20)	4	11,569	(71)	12	Figur 1
2	3,91	11,261		2	11,680		6	11,924		8	zw. Fig. 4 u. 5, nahe 4
3	6,82	11,308		16	12,064		5	12,887		15	zwischen Fig. 5 u. 6
4	10,85	11,411		11	12,770		6	—		—	Figur 7
5	14,90	11,616		9	13,634		7	—		—	Figur 9
6	18,85	11,897		9	14,577		8	—		—	Figur 9
7	22,85	12,064		24	15,073		8	—		—	Figur 9

Anmerkung: Stad. 2: Rührermotor stand etwa 12 Stunden.

Vorgang bei O. Günther, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet worden, obwohl ich Zweifel habe, ob diese Methode der Fehlerbestimmung wegen der geringen Zahl der gemittelten Werte und der beim Kristallwachstum sich leicht einstellenden systematischen Abweichungen hier angewandt werden darf. Diese  $F$ -Werte stellen jeweils den nach der Formel  $F = \pm \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n(n-1)}}$  berechneten »mittleren Fehler« des aus zwei aufeinanderfolgenden  $2Z$ -Werten der Tabellen sich berechnenden mittleren Zuwachses der doppelten Zentraldistanzen dar, wobei die  $d_i$  die Abweichungen der Zuwachse der  $2Z$  der einzelnen Flächenpaare von dem jeweiligen mittleren Zuwachs bedeuten. Diese  $F$ -Werte geben zugleich einen Anhalt für die Genauigkeit der vor den betreffenden  $F$ -Werten stehenden  $2Z$ -Werte. Letztere werden ja auch durch Addition des jeweiligen mittleren Zuwachses zu dem vorangehenden mittleren  $2Z$ -Wert erhalten. — Die Hälften der  $F$ -Werte kommen bei der Bestimmung der Fehlergrenzen der VG. der Einzelflächen in Betracht.

Die für das Ausgangsstadium 1 angegebenen eingeklammerten  $F$ -Werte stellen jeweils das ohne Rücksicht auf das Vorzeichen genommene einfache Mittel aus den Abweichungen der  $2Z$ -Werte der einzelnen Flächenpaare von dem angegebenen mittleren  $2Z$  des Stadiums 1 dar. Diese ( $F$ )-Werte sind besonders bei den {001}-Flächen sehr groß, da die

Tabelle III. Versuchsreihe III: Mittlere beobachtete doppelte Zentraldistanzen  $2Z_i$  der Flächen des Kristalles 3 nebst Fehlergrenzen  $F$ .

Kugeldurchmesser  $2r = 17,5$  mm, Gewicht = 48,5 g. Luftdurchleitung: 39 Blasen/Min. = 14,8 l/Tag, Rührgeschwindigkeit = 125 Umdrehungen/Min., Versuchstemperatur: 30,45°.

Stadium	$t$	{001}			{111}			{210}			{110}			Tracht und Habitus des WK.
		2 Z	F	n	2 F	F	n	2 Z	F	n	2 Z	F	n	
	Tage	mm	$\mu \pm$		mm	$\mu \pm$		mm	$\mu \pm$		mm	$\mu \pm$		
1	0,59	17,272	(193)	3	17,499	(18)	4	17,554	(31)	12	17,647	(36)	6	Figur 1
2	1,48	17,288	6	3	17,604	5	4	17,795	7	12	18,017	40	6	zw. Fig. 1 u. 2
3	3,48	17,295	2	3	17,796	10	4	18,147	7	12	18,580	71	6	Figur 2
4	5,48	17,296	17	3	17,909	2	4	18,356	4	12	19,009	15	6	zw. Fig. 2 u. 3, nahe 3
5	9,48	17,313	9	3	18,261	10	4	19,006	12	12	—	—	—	zw. Fig. 4 u. 5, nahe 4
6	13,48	17,321	5	3	18,594	10	4	19,726	12	12	—	—	—	nahe Fig. 5
7	17,48	17,340	5	3	18,961	3	4	20,496	10	12	—	—	—	zw. Fig. 5 u. 6
8	21,50	17,340	10	3	19,383	7	4	21,567	32	12	—	—	—	zw. Fig. 5 u. 6, nahe 6
9	25,50	17,353	19	3	19,968	9	4	22,920	33	2	—	—	—	zw. Fig. 5 u. 6, nahe 6
10	31,40	17,480	2	2	20,820	11	4	—	—	—	—	—	—	Figur 9

Anmerkung: Stad. 4: in der vorangehenden Wachstumsperiode ging Rührmotor etwa 10 Stunden sehr langsam. Wachstumsperiode 4—5: ein Probekörper lag versehentlich als Wachstumsmitglied am Boden des Gefäßes. W.-Periode 5—6: Durchblasgeschwindigkeit etwa 10 Stunden: 90 Bl./Min.

Ausgangsspaltkörper keine genauen geometrischen Würfel waren. Bei den übrigen Formen spielt für die Größe von  $(F)$  die mehr oder weniger starke Abweichung des kugeligen Versuchskörpers von der Kugel eine Rolle, doch dürfte auch, bei den sehr großen Anfangsgeschwindigkeiten mancher Flächenarten (s. Abschn. 7), tatsächlich ein anfänglich unregelmäßiges Wachstum der angeätzten Probekörper stattgefunden haben.

Die nachstehend behandelte Darstellung der Beziehung zwischen den Zentraldistanzen der Kristallflächen und der Zeit durch Kurven und Formeln hat nicht nur für die Gewinnung ausgeglichener VG. für beliebige Zeitpunkte eine Bedeutung (s. Abschn. 7), sondern auch für die eingangs erwähnte Untersuchung (Fußn. S. 38). Die Feststellung der Darstellbarkeit der Beziehung zwischen den Zentraldistanzen der Flächen

Tabelle IV. Versuchreihe IV: Mittlere beobachtete doppelte Zentraldistanzen  $2Z$ , der Flächen des Kristalles 4 nebst Fehlergrenzen  $F$ .

Kugeldurchmesser  $2r = 10,9$  mm, Gewicht = 11,7 g. Luftdurchleitung und Versuchstemperatur wie bei Versuchreihe III. Rührgeschwindigkeit: 128 Umdrehungen/Min.

Sta- dium	$t$	{001}			{111}			{210}			{110}			Tracht und Habitus des WK.
		2 Z	F	n	2 Z	F	n	2 Z	F	n	2 Z	F	n	
	Tage	mm	$\mu$ $\pm$		mm	$\mu$ $\pm$		mm	$\mu$ $\pm$		mm	$\mu$ $\pm$		
1	0,60	10,878	(47)	3	11,111	(26)	4	11,251	(81)	12	11,335	(69)	6	Figur 1
2	1,35	10,892	4	3	11,174	8	4	11,347	3	12	11,532	9	6	zw. Fig. 1 u. 2
3	2,74	10,885	3	3	11,264	2	4	11,488	4	12	11,803	10	6	zw. Fig. 2 u. 3, nahe 3
4	4,06	10,904	3	3	11,370	6	4	11,673	6	12	—	—	—	zw. Fig. 4 u. 5, nahe 4
5	5,73	10,898	3	3	11,526	3	4	12,026	11	12	—	—	—	zw. Fig. 4 u. 5, nahe 5
6	7,41	10,898	2	3	11,721	3	4	12,521	9	12	—	—	—	zw. Fig. 5 u. 6, nahe 5
7	9,10	10,896	2	3	11,947	6	4	13,175	13	12	—	—	—	zw. Fig. 5 u. 6, nahe 5
8	11,00	10,897	3	3	12,218	4	4	13,918	7	9	—	—	—	Figur 6
9	12,64	10,896	4	3	12,484	1	4	—	—	—	—	—	—	Figur 7
10	16,64	10,979	20	3	13,207	6	4	—	—	—	—	—	—	Figur 9

des Steinsalzes und der Zeit durch ganze rationale Funktionen, die sehr wahrscheinlich auch bei andern Substanzen möglich ist, hat die rechnerische Behandlung der Kinematik eines wachsenden polyedrischen Kristalles, auch beim Auftreten veränderlicher VG., zu einer relativ einfachen Aufgabe werden lassen.

In der Fig. 10 sind für die vier untersuchten Kristalle die stets auf das Ausgangsstadium 1 bezogenen Zuwächse  $\Delta Z$  der Zentraldistanzen der Einzelflächen in ihrer Abhängigkeit von der als Abszisse gewählten Zeit, bei den großen Kristallen durch Ringe, bei den kleinen durch Kreuze dargestellt. Damit die Punkte in den ersten Wachstumsstadien nicht zu sehr zusammenfallen, wurden verschiedene Nullpunkte für die  $\Delta Z$  gewählt, der Maßstab selbst ist immer der gleiche, der in der Fig. 10 rechts angegebene.

Die Anordnung der verschiedenen zusammengehörigen Punkte in der Fig. 10 läßt erkennen, daß die den Punkten untergelegten Kurven mit großer Wahrscheinlichkeit den wirklichen zeitlichen Verlauf der  $\Delta Z$



darstellen und daß die Abweichungen der Punkte von den Kurven mehr zufälliger Natur sind, obwohl sie z. T. größer sind als die Hälften der in Frage kommenden  $F$ -Werte der Tab. I—IV. Diese Abweichungen dürfen wohl auf kleine apparative Störungen, wie Temperatur- und

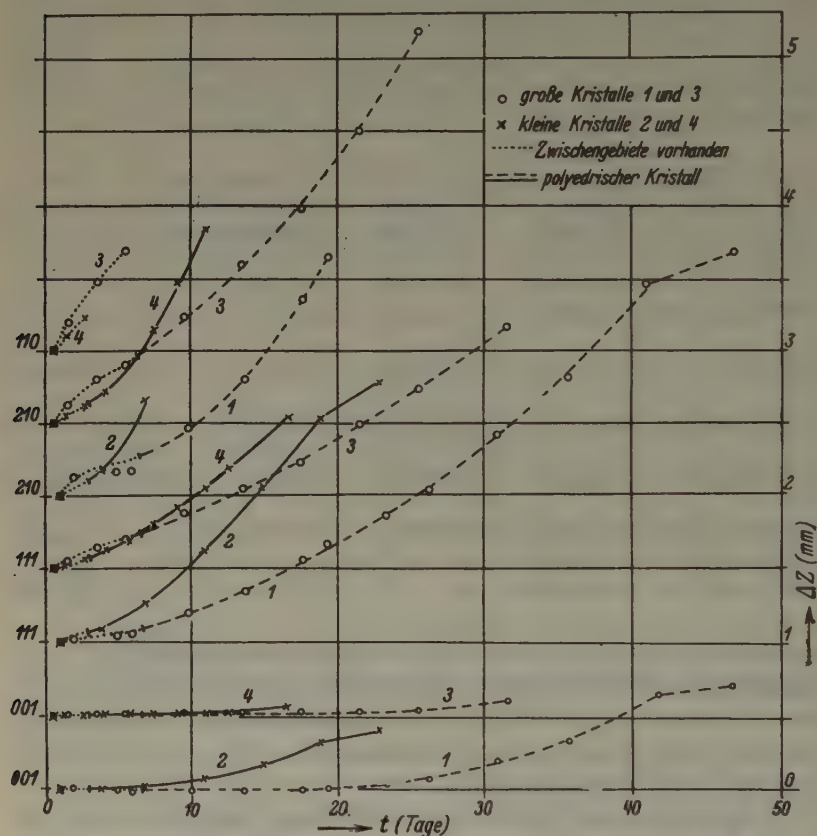


Fig. 10. Die zeitlichen Änderungen der Zentralsdistanzen der Flächen 001, 111, 210 und 110 der Steinsalzkristalle 1—4.

Rührgeschwindigkeitsänderungen während der Nacht, auf das Auftreten von kleinen Wachstumsteilnehmern im Wachstumsgefäß, nicht genügend rasche Angleichung der Temperatur des eingesetzten WK. an die Lösungstemperatur, auf den wechselnden Feuchtigkeits- und Staubgehalt der Luft während der Ausmessung der Kristalle usw., daneben bei den Kristallen 1 und 2 auch auf die oben erläuterte Behandlung der WK. außerhalb des Wachstumsgefäßes zurückgeführt werden. — Die Kurven

für den nichtpolyedrischen, noch mit Zwischengebieten behafteten Kristall sind punktiert gezeichnet, der zu den Kurven senkrecht stehende Strich läßt den Zeitpunkt feststellen, zu dem nach der beobachteten Gestaltung der WK. der Schnitt aller Flächen eintritt. Dieses ist bei den Kristallen 1 und 3 bei etwa  $t = 6,5$ , bei den Kristallen 2 und 4 bei etwa  $t = 3$  der Fall. — Die letzten Punkte der 001- und 111-Kurven der Kristalle 1 und 2 sind lediglich zur Kennzeichnung der Zusammengehörigkeit von Punkten und Kurven mit den vorangehenden Punkten durch gerade Linien verbunden worden. — Die 111- und 210-Kurven des Kristalles 1 liegen wegen der in der Tabelle I angegebenen Störungen und der unsicheren Messungen mit der Schubleere etwas zu tief.

Wie die 111- und 210-Kurven der Kristalle 1 und 3 recht deutlich zeigen und was auch an in größerem Maßstab ausgeführten gleichen Kurven des Kristalles 4 zu erkennen ist — bei Kristall 2 liegen zu wenig Beobachtungen der frühen Wachstumsstadien vor —, weisen die  $\Delta Z/t$ -Kurven eine zweifache Krümmung auf, deren Wendepunkt etwa auf den Zeitpunkt des Verschwindens der Zwischengebiete zu liegen kommt. Diese anfänglich konkave, spätere konvexe Krümmung der Kurve zur  $t$ -Achse ist durch das unten näher behandelte gegensätzliche Verhalten der VG. bedingt.

Aus den 111- und 210-Kurven ist ferner, insbesondere wenn bei den Kristallen 2—4 die gleichen Nullpunkte für die  $\Delta Z$  gewählt werden, folgendes gegensätzliches Verhalten der gleich bzw. verschieden großen unter den verschiedenen bzw. gleichen äußeren Verhältnissen wachsenden Kristallen ersichtlich:

1. Von den beiden verschiedenen großen, unter den gleichen äußeren Verhältnissen wachsenden Kristallen 3 und 4 wächst in den frühen Wachstumsstadien, insbesondere beim Vorliegen der Zwischengebiete, der kleine Kristall langsamer als der große; wenn beide Kristalle polyedrisch geworden sind, findet das Umgekehrte statt. Gleiches zeigen auch die 210-Kurven der Kristalle 1 und 2 an.

2. Von den beiden gleich großen, unter verschiedenen Übersättigungsverhältnissen der Lösung wachsenden Kristallen 2 und 4, wächst anfangs der in der stärker übersättigten Lösung befindliche Kristall 2 langsamer als der Kristall 4 in der weniger übersättigten Lösung. An den polyedrischen Kristallen sind die Verhältnisse umgekehrt.

Die einfache Gestaltung der  $\Delta Z/t$ -Kurven läßt erwarten, daß sich diese auch durch relativ einfache Formeln, etwa durch ganze rationale Funktionen, näherungsweise darstellen lassen. Dieses hat sich für die Kurven der polyedrischen Kristalle 3 und 4 bestätigt. Für Zwecke der

eingangs erwähnten Untersuchung wurden aus in großem Maßstab ausgeführten Darstellungen der auf das Stadium 5 bei Kristall 3 und Stadium 4 bei Kristall 4 bezogenen  $\Delta Z/t$ -Kurven Werte der  $\Delta Z$  für geeignete Zeitpunkte entnommen, die nach den Regeln der praktischen Analysis (vgl. z. B. Timerding, Handb. d. angewand. Mathematik Bd. 1, Leipzig 1914) durch ganze rationale Funktionen näherungsweise dargestellt wurden. Diese Berechnungen führten zu den Formeln der Tab. V, die Darstellung der beobachteten  $Z$ -Werte durch die Formeln lassen die Zahlen der Tab. VI für den Kristall 4 erkennen.

Tabelle V. Die Zentraldistanzen der Flächen der polyedrischen Kristalle 3 und 4 dargestellt als Abhängige der Zeit (Zahlen in  $\mu$ ).

Kristall 3

$$Z_{001} = 8653,2 + 4,019 t' - 0,482 t'^2 + 0,02106 t'^3$$

$$Z_{111} = 9136,1 + 35,425 t' + 0,988 t'^2 + 0,00245 t'^3$$

$$Z_{210} = 9585,6 + 56,764 t' + 2,908 t'^2 + 0,05580 t'^3$$

Kristall 4

$$Z_{001} = 5444,5 + 5,883 t'' - 1,546 t''^2 + 0,10610 t''^3$$

$$Z_{111} = 5679,2 + 49,002 t'' + 1,470 t''^2 + 0,04536 t''^3$$

$$Z_{210} = 5836,5 + 93,781 t'' + 9,203 t''^2 + 0,14659 t''^3$$

Tabelle VI. Darstellung der beobachteten Zentraldistanzen der Flächen des polyedrischen Kristalles 4 durch die Formeln der Tabelle V.

Stadium	$t''$	$Z_{001}$			$Z_{111}$			$Z_{210}$		
		$B$	$R$	$B - R$	$B$	$R$	$B - R$	$B$	$R$	$B - R$
	Tage	mm	mm	$\mu$	mm	mm	$\mu$	mm	mm	$\mu$
4	0	5,452	5,444	+ 8	5,685	5,679	+ 6	5,837	5,836	+ 1
5	1,67	5,449	5,449	- 1	5,763	5,765	- 2	6,013	6,025	- 12
6	3,35	5,449	5,449	- 2	5,861	5,862	- 1	6,261	6,259	+ 2
7	5,04	5,448	5,448	0	5,974	5,969	+ 5	6,588	6,562	+ 26
8	6,94	5,449	5,446	+ 3	6,109	6,105	+ 4	6,959	6,980	- 21
9	8,58	5,448	5,448	0	6,242	6,237	+ 5	—	—	—
10	12,58	5,490	5,485	+ 5	6,604	6,619	- 15	—	—	—

## 6. Kantenlängen und Flächengrößen.

Die Messung der Längen und Abstände der Kristallkanten erfolgte durch einfaches dichtes Vorhalten eines in  $\frac{1}{2}$  mm fein geteilten Elfenbeinmaßstabes vor den auf der oben beschriebenen Meßvorrichtung liegenden WK., wobei die Benutzung des Vergrößerungsglases bei den

scharfen Kanten Ablesungen von einer Genauigkeit von  $1/10$  mm ermöglichte.

In den Tab. VII—X sind die in Millimeter ausgedrückten Längen der in den verschiedenen Wachstumsstadien an den WK. auftretenden Kristallkanten zusammengestellt. Es handelt sich bei den auf zwei Stellen hinter dem Komma angegebenen, auf einige hundertstel Millimeter genauen Zahlen um Mittelwerte, die sich einerseits aus dem Mittel der Längen gleichartiger Kanten am Kristall, andererseits aus den Kantenlängen aufbauen, die sich aus den gemittelten gemessenen Kantenabständen berechnen lassen. Zur Eliminierung der geringen Verzerrungen der nahe ideal ausgebildeten WK. wurden stets sämtliche Kanten in ihren Abständen und Längen vermessen, so daß die Werte der Tab. VII—X mit den Werten der Tab. I—IV vergleichbar sind. — Ein »ca.« vor einer ebenfalls einen Mittelwert darstellenden Zahl bedeutet, daß die betreffende Kante in ihrer Länge durch die Zwischengebiete begrenzt wird, oder daß es sich nur um eine ungefähre, von einer ebenen Fläche und einem Zwischengebiet gebildeten Kante handelt.

Die Bezeichnung der Kanten wurde entsprechend dem Vorgang in einer meiner früheren Arbeiten (8) durchgeführt. Wo keine Verwechslung eintreten kann, sind die links vom  $K$  stehenden Zeichen für die Flächen weggelassen, welche die Kanten in ihrer Länge begrenzen. Zur Abkürzung

Tabelle VII. Versuchsreihe I: Länge der Kanten am Kristall 1.

Stadium	[010]		[110]		$K_O^P$	$\frac{O}{O}K_P^P$	
						beob.	berechn.
	mm		mm		mm	mm	mm
1	ca. 3,6	$K_P^{IV}$	ca. 1,3	$K_Z^{IV}$	—	—	—
2	ca. 4,8	»	ca. 0,9	»	—	—	—
3	?	»	?	»	—	—	—
4	?	»	?	»	—	—	—
5	5,22	»	2,06	$K_O^{IV}$	3,24	2,7	2,58
6	4,18	»	3,27	»	2,77	2,0	1,92
7	2,68	»	6,45	»	1,78	1,5	1,23
8	2,10	»	7,60	»	1,41	1,2	0,95
9	(0,53)	$(K_O^O)$	10,70	»	—	—	—
10	0,25	$K_{IV}^{IV}$	11,32	»	—	—	—
11	0,95	»	10,94	»	—	—	—
12	1,62	»	10,72	»	—	—	—
13	2,68	»	10,42	»	—	—	—
14	3,08	»	10,24	»	—	—	—



Tabelle VIII. Versuchsreihe II: Länge der Kanten am Kristall 2.

Stadium	[010]		[110]		$K_O^P$	$\frac{O}{O}K_P^P$	
						beob.	berechn.
	mm		mm		mm	mm	mm
1	ca. 1,7	$K_P^W$	ca. 1,2	$K_Z^W$	—	—	—
2	4,10	»	0,50	$K_O^W$	2,09	2,5	2,39
3	3,10	»	2,61	»	1,88	1,6	1,56
4	(0,40)	( $K_O^O$ )	7,50	»	—	—	—
5	0,66	$K_W^W$	7,75	»	—	—	—
6	1,58	»	7,30	»	—	—	—
7	2,07	»	7,10	»	—	—	—

Tabelle IX. Versuchsreihe III: Länge der Kanten am Kristall 3.

Sta- dium	[010]		[110]		$K_O^P$	$K_Z^P$	$K_D^P$	[101]		$\frac{O}{O}K_P^P$	
										beob.	ber.
	mm		mm		mm	mm	mm	mm		mm	mm
1	ca.1,7	$K_P^W$	ca.2,3	$K_Z^W$	—	—	ca.2,0	ca.2,5	$K_Z^D$	—	—
2	ca.3,8	»	ca.0,9	»	—	—	ca.3,5	ca.1,8	»	—	—
3	ca.6,0	»	?	»	ca. 3,6	ca.0,5	3,8	0,8	$K_O^D$	—	—
4	ca.6,5	»	?	»	ca. 4,0	ca.0,3	3,7	0,2	»	—	—
5	5,94	»	1,50	$K_O^W$	3,70	—	—	—	—	3,4	2,92
6	4,96	»	3,23	»	3,00	—	—	—	—	2,9	2,51
7	3,90	»	5,15	»	2,49	—	—	—	—	2,4	1,87
8	2,61	»	7,48	»	1,63	—	—	—	—	1,8	1,28
9	0,65	»	11,03	»	0,33	—	—	—	—	0,4	0,38
10	1,19	$K_W^W$	11,65	»	—	—	—	—	—	—	—

wurde gesetzt: 001 = W, 111 = O, 210 = P, 110 = D, »Zwischengebiet« = Z. — Die Lage der verschiedenen Kanten an den WK. geht aus den Fig. 1—9 hervor.

Nachdem W. Oberbuchner (l. c.) eine einfache Formel für die Berechnung der Länge einer Kristallkante aus den Zentraldistanzen der vier an dem Bau der Kante beteiligten Flächen aufgestellt hat, ist eine Messung der Kantenlängen am Kristall an sich nicht erforderlich. Versuchsweise Berechnungen der Kantenlängen am Kristall 3 ergaben jedoch Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Werten bis

Tabelle X. Versuchsreihe IV: Länge der Kanten am Kristall 4.

Sta- dium	[010]		[110]		$K_O^P$	$K_D^P$	[101]		$\frac{O}{O}K_P^P$	
									beob.	ber.
	mm		mm		mm	mm	mm		mm	mm
1	ca. 2,2	$K_P^W$	ca. 1,1	$K_Z^W$	—	ca. 2,2	ca. 1,6	$K_Z^D$	—	—
2	ca. 2,8	»	ca. 0,6	»	—	ca. 2,9	ca. 1,4	»	—	—
3	ca. 4,1	»	ca. 0,0	»	ca. 2,48	2,5	0,5	$K_O^D$	—	—
4	4,15	»	0,28	$K_O^W$	2,50	—	—	—	2,4	2,11
5	3,46	»	1,31	»	2,07	—	—	—	2,0	1,77
6	2,70	»	2,46	»	1,74	—	—	—	1,8	1,28
7	2,02	»	3,88	»	1,27	—	—	—	1,3	0,98
8	1,12	»	5,53	»	0,78	—	—	—	0,7	0,48
9	(0,3)	$(K_O^O)$	7,28	»	—	—	—	—	—	—
10	0,98	$K_W^W$	7,05	»	—	—	—	—	—	—

zu 0,5 mm, die also größer sind, als die Meßgenauigkeit ausmacht, die jedoch fast ganz verschwanden, als die Zentralabstände entsprechend der zwischen den Rand- und Mitteeinstellungen festgestellten Unterschiede bis zu 0,06 mm in geeigneter Weise verändert wurden. Auf Krümmungen der Flächen {210} oder unregelmäßige Randwulstbildungen auf diesen Flächen müssen auch die Abweichungen der in den beiden letzten Vertikalspalten der Tab. VII—X als beobachtet und berechnet angegebenen Längen der Kante zwischen zwei benachbarten 210-Flächen zurückgeführt werden. Hier erfolgte jedoch die Berechnung der Kante  $\frac{O}{O}K_P^P$  mittels der beiden andern, durch verschiedene Beobachtungen gesicherten Kanten  $K_P^W$  und  $K_P^O$  der Fläche 210. Bei der Berechnung des Flächeninhalts von 210 sind nur die beiden letzten Kantenarten verwendet worden.

Die Größen  $J_i$  der zu den verschiedenen Wachstumsstadien an den WK. auftretenden Flächen sind in den Tab. XI—XIV zusammengestellt. Bei den polyedrischen WK. wurden die  $J_i$  mittels der in den Tab. VII—X angegebenen Kantenlängen berechnet. Da das Steinsalz eine zu Wachstumsversuchen häufig benutzte Substanz ist, sind für spätere Untersuchungen die zur Berechnung der  $J_i$  erforderlichen Formeln nachstehend angegeben. Zur Abkürzung wurde gesetzt:

$$K_P^W = a, \quad K_O^W = b, \quad K_P^O = c, \quad K_O^O = d.$$

Würfel Fläche W

Gestaltung wie in den Fig. 5 und 6:  $J_W = a^2 + 2\sqrt{2}ab + b^2$

Oktaederfläche  $O$ 

Gestaltung wie in Fig. 8:  $J_O = \frac{\sqrt{3}}{4} b^2$

Gestaltung wie in Fig. 7:  $J_O = \frac{\sqrt{3}}{4} b^2 + \sqrt{3} bd + \frac{\sqrt{3}}{4} d^2$

Gestaltung wie in den Fig. 5 und 6:  $J_O = \frac{\sqrt{3}}{4} b^2 + 3bc + \frac{3\sqrt{3}}{2} c^2$

Pyramidenwürfelfläche  $P$ 

Gestaltung wie in den Fig. 4 bis 6:  $J_P = a \cdot c \sin \alpha - c^2 \sin \alpha \cos \alpha$   
 $\alpha = 65^\circ 54'$

Der Inhalt der Flächen  $\{210\}$ ,  $\{111\}$  und  $\{110\}$  in den frühen Wachstumsstadien, zu denen diese Flächen zum Teil von krummen Linien begrenzt werden, wurde durch Abzeichnen der Gestalt der Flächen auf Quadratpapier in geeigneter Vergrößerung unter Verwendung passender Durchmessermessungen und durch Auszählen der von den Flächen bedeckten Quadrate festgestellt. Wie diese Werte stellen auch die für die ersten Stadien berechneten  $J_{001}$  nur Näherungswerte dar, weil die Länge der von den Zwischengebieten begrenzten Kanten  $K_P^W$  nur unsicher festgelegt und die Längen der Kanten  $K_Z^W$  nur geschätzt werden konnten.

Die in den Tab. XXII—XXV angegebenen  $J$ -Werte wurden aus den obigen Tabellenwerten auf graphischem Wege abgeleitet, wobei zugleich ein geringfügiger Ausgleich vorgenommen werden konnte. Die Größen  $\Sigma J_i$  stellen jeweils die Summe der Inhalte sämtlicher an den Kristallen in den betreffenden Wachstumsstadien auftretenden Kristallflächen dar, sie bedeuten bei den polyedrischen Kristallen jeweils die Gesamtoberfläche der Kristalle. Bei den nichtpolyedrischen Kristallen wäre zur Gewinnung der Größe der Gesamtoberfläche noch jeweils die schwer feststellbare, von den Zwischengebieten eingenommene Gesamtfläche zu addieren.

Die Größen  $Q$  bzw.  $Q_i$  in den Tab. XXIV und XXV bedeuten die in Prozenten ausgedrückten Anteile der Einzelflächen bzw. der Gesamtformen an dem Gesamtareal der ebenen Flächen. Genau gleicher Habitus wird bei den verschiedenen großen Kristallen durch die gleiche  $Q$ -Zahl angezeigt. So beginnt die Verdrängung von  $\{210\}$  bei beiden Kristallen 3 und 4 bei etwa  $Q = 1,8\%$ , die Verdrängung von  $\{111\}$  bei etwa  $Q = 5,3\%$ . Bemerkenswert ist das nahe Zusammenfallen der Maximalwerte der  $Q_i$  — sie bewegen sich zwischen 40% und 44% — nicht nur für die gleiche Form an den beiden verschieden großen Kristallen 3 und 4, sondern

Tabelle XI. Versuchsreihe I:  
Flächeninhalte.

Sta- dium	$t$	$J_{001}$	$J_{111}$	$J_{210}$
	Tage	mm <sup>2</sup>	mm <sup>2</sup>	mm <sup>2</sup>
1	1,02	27,9	19,6	9,1
2	1,95	36,1	38,5	12,8
3	4,95	?	?	?
4	5,93	?	?	?
5	9,83	61,9	49,2	5,7
6	13,72	66,8	51,7	4,1
7	17,60	99,7	60,7	1,7
8	19,35	107,3	62,3	1,1
9	23,35	114,5	59,5	—
10	26,22	136,3	55,5	—
11	30,90	150,0	51,8	—
12	35,75	166,7	49,8	—
13	41,08	194,7	47,0	—
14	46,80	203,6	45,4	—

Tabelle XII. Versuchsreihe II:  
Flächeninhalte.

Sta- dium	$t$	$J_{001}$	$J_{111}$	$J_{210}$
	Tage	mm <sup>2</sup>	mm <sup>2</sup>	mm <sup>2</sup>
1	1,02	10,1	8,6	3,3
2	3,91	22,9	14,6	6,2
3	6,82	39,3	26,8	4,0
4	10,85	56,3	29,6	—
5	14,90	76,1	26,0	—
6	18,85	88,4	23,1	—
7	22,85	96,3	21,8	—

Tab. XIII. Versuchsreihe III:  
Flächeninhalte.

Sta- dium	$t$	$J_{001}$	$J_{111}$	$J_{210}$	$J_{110}$
	Tage	mm <sup>2</sup>	mm <sup>2</sup>	mm <sup>2</sup>	mm <sup>2</sup>
1	0,59	19,2	18,1	8,0	5,0
2	1,48	24,9	31,2	12,0	6,3
3	3,48	36,0	42,6	19,5	3,0
4	5,48	42,3	46,2	20,8	0,7
5	9,48	62,8	53,2	15,0	—
6	13,48	80,4	57,0	10,2	—
7	17,48	98,6	66,1	6,6	—
8	21,50	118,0	67,7	2,9	—
9	25,50	142,4	63,9	0,2	—
10	31,50	176,4	58,8	—	—

Tabelle XIV. Versuchsreihe IV:  
Flächeninhalte.

Sta- dium	$t$	$J_{001}$	$J_{111}$	$J_{210}$	$J_{110}$
	Tage	mm <sup>2</sup>	mm <sup>2</sup>	mm <sup>2</sup>	mm <sup>2</sup>
1	0,60	12,9	11,3	4,6	3,5
2	1,35	13,0	13,2	5,2	3,1
3	2,74	16,8	16,0	7,0	1,3
4	4,06	20,6	18,4	7,1	—
5	5,73	26,5	20,0	4,9	—
6	7,41	32,1	23,3	3,2	—
7	9,10	41,3	25,5	1,7	—
8	11,00	49,3	27,8	0,6	—
9	12,64	53,0	26,8	—	—
10	16,64	70,2	21,5	—	—

auch für die beiden der vollständigen Verdrängung unterworfenen Formen {210} und {111}.

In den Fig. 11—14 sind die  $J_t$ - und  $\Sigma J_t$ -Werte der Tab. XXII—XXV in ihrer Abhängigkeit von der Zeit als ausgezogene Kurven dargestellt. Auf die Beziehungen zwischen diesen Kurven und den VG. der Flächen wird im Abschnitt 8 näher eingegangen. Hier sei auf das bemerkenswerte Verhalten der  $\Sigma J_t$ -Kurven in den ersten Wachstums-



stadien nach der Ausbildung der polyedrischen Kristalle hingewiesen. Diese zeigen hier eine mehr oder weniger lange Konstanz oder eine Verkleinerung der Oberfläche des WK. trotz dauernder Veränderung der verschiedenen Flächengrößen an. Es muß also nicht immer, wie man annehmen möchte, fortdauernder Stoffansatz an einem polyedrischen Kristall auch zu einer Vergrößerung von dessen Oberfläche führen. — Wie die  $J_{111}$ - und  $J_{210}$ -Kurven des Kristalles 3 deutlich zeigen — das gleiche ist auch aus den Werten der Tab. XIII zu ersehen —, kann die Verdrängung einer Fläche schon beginnen, während sie sich selbst noch an der Verdrängung einer andern Fläche beteiligt.

### 7. Verschiebungsgeschwindigkeiten $v_i$ der Einzelflächen.

Werden wie üblich die VG. der Flächen direkt aus den beobachteten Zentraldistanzen rechnerisch abgeleitet, so ergeben sich die in den Tab. XV—XVIII mit ihren Fehlergrenzen  $\Delta v$  zusammengestellten, für die Einzelflächen gültigen  $v_i$ -Werte. Den  $v_i$  wurde jeweils das Mittel der beiden Zeitpunkte zugeordnet, zu welchen die zur Berechnung eines  $v_i$  benutzten beiden Zentraldistanzen gehören. — Wie in den voranstehenden Tab. sind auch hier wieder die entsprechenden horizontalen Lücken zwischen den Werten gelassen worden.

Aus diesen  $v$ -Werten sind leicht einige Eigenschaften der VG. zu erkennen, die zum Teil schon von Neuhaus aus Kristallgruppenuntersuchungen abgeleitet worden sind.

a) Sieht man von den wegen der Messung mit der Schublehre und der angegebenen Störungen unsicheren ersten Werte der Tab. XV ab, so bestätigt sich für alle Wachstumsstadien die von Neuhaus festgestellte Reihenfolge der  $v$ -Werte:  $v_{110} > v_{210} > v_{111} > v_{001}$ .

b) Die von Neuhaus erkannte Zunahme der VG. der gleichen Flächenart des Steinsalzes mit fortschreitender Entwicklung der WK. von der höherzähligen zu der einfacheren Kombination ist auch hier sofort ersichtlich, jedoch gilt diese nur für den polyedrischen Kristall. An den mit Zwischengebieten behafteten Kristallen nimmt die VG. sämtlicher Flächenarten mehr oder weniger stark ab. — Der unregelmäßige Anstieg mancher  $v$ -Werte und deren gelegentlicher Abfall dürften auf die bei der Besprechung der  $\Delta Z/t$ -Kurven erwähnten Störungen des Kristallwachstums zurückzuführen sein. Derartige, zum Teil noch stärkere Schwankungen weisen auch die Reihenuntersuchungen von Spangenberg (4), Günther und Spehl auf. — Der starke Abfall der letzten  $v$ -Werte in den Tab. XV und XVI wurde oben schon in seinen

Tabelle XV. Versuchsreihe I: Beobachtete mittlere Verschiebungsgeschwindigkeiten der Einzelflächen am Kristall 1 nebst Fehlergrenzen.

Stadien	$\Delta t$	$t$	{001}		{111}		{210}	
			$v$	$\Delta v$	$v$	$\Delta v$	$v$	$\Delta v$
	Tage	Tage	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$ $\pm$	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$ $\pm$	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$ $\pm$
1—2	0,93	1,49	+ 5	12	+ 22	22	+ 115	13
2—3	3,00	3,45	— 5	5	+ 7	2	+ 10	3
3—4	0,98	5,44	— 10	9	+ 15	7	+ 10	7
4—5	3,90	7,88	— 2	1	+ 37	2	+ 73	1
5—6	3,89	11,78	+ 1	0	+ 39	2	+ 88	1
6—7	3,88	15,66	+ 6	1	+ 58	1	+ 141	3
7—8	1,75	18,48	+ 6	1	+ 58	1	+ 161	7
8—9	4,00	21,35	+ 8	1	+ 50	1	—	—
9—10	2,87	24,79	+ 13	1	+ 59	1	—	—
10—11	4,68	28,56	+ 26	1	+ 82	1	—	—
11—12	4,85	33,33	+ 29	1	+ 81	0	—	—
12—13	5,33	38,42	+ 59	3	+ 120	1	—	—
13—14	5,72	43,94	+ 11	2	+ 37	1	—	—

Tabelle XVI. Versuchsreihe II: Beobachtete mittlere Verschiebungsgeschwindigkeiten der Einzelflächen am Kristall 2 nebst Fehlergrenzen.

Stadien	$\Delta t$	$t$	{001}		{111}		{210}	
			$v$	$\Delta v$	$v$	$\Delta v$	$v$	$\Delta v$
	Tage	Tage	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$ $\pm$	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$ $\pm$	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$ $\pm$
1—2	2,89	2,47	0	0	+ 29	1	+ 61	1
2—3	2,91	5,37	+ 8	3	+ 66	1	+ 166	3
3—4	4,03	8,84	+ 13	1	+ 88	1	—	—
4—5	4,05	12,88	+ 25	1	+ 107	1	—	—
5—6	3,95	16,88	+ 36	1	+ 120	1	—	—
6—7	4,00	20,85	+ 21	4	+ 62	1	—	—

Ursachen erläutert. Auffallend ist die verschieden starke, am stärksten bei der schnelleren Fläche erfolgte Hemmung der VG. Man vergleiche hierzu auch die entsprechenden  $v$ -Kurven der Fig. 11 und 12.

c) Wie bei den Neuhausschen Versuchen weisen auch hier die Flächen {001} zu manchen Zeiten sehr kleine VG. auf, die praktisch als 0 angesehen werden können. — Das Auftreten von negativen  $v$ -Werten bei Kristall 1 und 4 ist bei der Kleinheit der Werte selbst nicht verwunderlich, sie dürften bei dem 1. Kristall auf die geringe Meßgenauigkeit der Schublehre zurückgeführt werden. In den andern Fällen können sie ihre Ursache in einer geringen Anätzung der in die Lösung frisch eingesetzten WK. haben, deren Temperatur sich nicht schnell genug an die der Lösung anglich.

Für den im nächsten Abschnitt mehr quantitativ durchgeführten Vergleich der VG. der Flächen mit den Abmessungen der Kristalle ist die Kenntnis der Größe der VG. für die Zeiten der Beobachtung der Kantenlängen und Flächengrößen erforderlich. Von einer graphischen oder rechnerischen Interpolation der Werte mit Hilfe der Tabellenwerte wurde abgesehen, da es fraglich ist, ob einerseits die in den Tab. XV bis XVIII durchgeführte Zuordnung von  $t$  und  $v_i$  bei den stark veränderlichen VG. zulässig ist und ob andererseits die aus verschiedenen großen Wachstumsperioden gewonnenen  $v_i$  miteinander quantitativ in Beziehung gesetzt werden dürfen. Diese Bedenken fallen weg, wenn die Ableitung der VG. mittels der  $\Delta Z/t$ -Kurven erfolgt, wobei zugleich der Ausgleich der Zentraldistanzen auf die VG. übertragen wird. Mit diesen Kurven, die in entsprechend großem Maßstab gezeichnet sind,

Tabelle XVII. Versuchsreihe III: Beobachtete mittlere Verschiebungsgeschwindigkeiten der Einzelflächen am Kristall 3 nebst Fehlergrenzen.

Sta- dien	$\Delta t$	$t$	{001}		{111}		{210}		{110}	
			$v$	$\Delta v$	$v$	$\Delta v$	$v$	$\Delta v$	$v$	$\Delta v$
	Tage	Tage	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$
				$\pm$		$\pm$		$\pm$		$\pm$
1—2	0,89	1,04	+ 9	3	+ 60	3	+ 136	4	+ 208	22
2—3	2,00	2,48	+ 2	1	+ 48	3	+ 88	2	+ 141	18
3—4	2,00	4,48	+ 1	4	+ 29	1	+ 53	1	+ 108	4
4—5	4,00	7,48	+ 2	1	+ 44	1	+ 81	2	—	—
5—6	4,00	11,48	+ 1	1	+ 42	1	+ 91	2	—	—
6—7	4,00	15,48	+ 3	1	+ 46	0	+ 96	1	—	—
7—8	4,02	19,49	0	1	+ 52	1	+ 133	4	—	—
8—9	4,00	23,50	+ 2	2	+ 73	1	+ 169	4	—	—
9—10	6,00	28,50	+ 11	0	+ 71	1	—	—	—	—

Tabelle XVIII. Versuchsreihe IV: Beobachtete mittlere Verschiebungsgeschwindigkeiten der Einzelflächen am Kristall 4 nebst Fehlergrenzen:

Sta- dien	$\Delta t$	$t$	{001}		{111}		{210}		{110}	
			$v$	$\Delta v$	$v$	$\Delta v$	$v$	$\Delta v$	$v$	$\Delta v$
	Tage	Tage	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$
				$\pm$		$\pm$		$\pm$		$\pm$
1—2	0,75	0,98	+ 9	3	+ 43	5	+ 64	2	+ 132	6
2—3	1,39	2,05	— 3	1	+ 32	1	+ 51	1	+ 98	4
3—4	1,32	3,40	+ 8	1	+ 40	2	+ 70	2	—	—
4—5	1,67	4,90	— 2	1	+ 47	1	+ 106	3	—	—
5—6	1,68	6,57	0	1	+ 58	1	+ 148	3	—	—
6—7	1,69	8,26	— 1	1	+ 67	2	+ 194	4	—	—
7—8	1,90	10,05	+ 1	1	+ 72	1	+ 196	2	—	—
8—9	1,64	11,82	— 1	1	+ 81	0	—	—	—	—
9—10	4,00	14,64	+ 11	3	+ 91	1	—	—	—	—

kann die VG. für jeden beliebigen Zeitpunkt auf drei Wegen ermittelt werden:

1. Es wird in dem zu einem gewählten Zeitpunkt gehörigen Kurvenpunkt die Tangente an die Kurve gelegt. Die trigonometrische Tangente des Winkels, den die Tangente mit der Zeitachse bildet, stellt die gesuchte VG. für den betreffenden Zeitpunkt dar.

2. Dieses Verfahren läßt sich durch folgendes, weniger genaue, aber einfachere Verfahren ersetzen. Es werden zu dem betreffenden Kurvenpunkt die beiderseitigen Nachbarpunkte gesucht, deren Zeiten um die halbe Zeiteinheit von dem zu dem Ausgangspunkt gehörigen Zeitpunkt abstehen. Die Differenz der zu diesen Nachbarpunkten gehörigen  $\Delta Z$ -Werte stellt in großer Annäherung das gesuchte  $v$  dar.

Tabelle XIX. Die Verschiebungsgeschwindigkeiten der Flächen der polyedrischen Kristalle 3 und 4 als Abhängige der Zeit dargestellt. (Zahlen in  $\mu/\text{Tag}$ .)

Kristall 3

$$\begin{aligned} v_{001} &= + 4,019 - 0,964 t' + 0,06318 t'^2 \\ v_{111} &= + 35,425 + 1,976 t' + 0,00735 t'^2 \\ v_{210} &= + 56,764 + 5,816 t' + 0,16740 t'^2 \end{aligned}$$

Kristall 4

$$\begin{aligned} v_{001} &= + 5,883 - 3,092 t'' + 0,31830 t''^2 \\ v_{111} &= + 49,002 + 2,940 t'' + 0,13608 t''^2 \\ v_{210} &= + 93,781 + 18,406 t'' + 0,43977 t''^2 \end{aligned}$$



Tabelle XX. Darstellung der beobachteten  $v_i$  der Flächen des polyedrischen Kristalles 4 durch die Formeln der Tab. XIX.

Stadien	$t''$	$v_{001}$			$v_{111}$			$v_{210}$		
		Beob.	Rechn.	B-R	Beob.	Rechn.	B-R	Beob.	Rechn.	B-R
	Tage	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$
4-5	0,84	- 2	+ 4	- 6	+ 47	+ 52	- 5	+ 106	+ 110	- 4
5-6	2,51	0	0	0	+ 58	+ 57	+ 1	+ 148	+ 143	+ 5
6-7	4,20	- 1	- 2	+ 1	+ 67	+ 64	+ 3	+ 194	+ 179	+ 15
7-8	5,99	+ 1	- 1	+ 2	+ 72	+ 72	0	+ 196	+ 220	- 24
8-9	7,76	- 1	+ 1	- 2	+ 81	+ 80	+ 1	—	—	—
9-10	10,58	+ 11	+ 9	+ 2	+ 91	+ 95	- 4	—	—	—

Auf diese Weise sind die ausgeglichenen  $v$ -Werte der Tab. XXII—XXV gewonnen worden. Bei Kristall 1 (Tab. XXII) wurden Angaben für die  $v_{001}$  der ersten Wachstumsstadien unterlassen, da die  $\Delta Z/t$ -Kurve zu unbestimmt zu legen war. Bei der Festlegung der entsprechenden Kurven für die Flächen  $\{111\}$  und  $\{210\}$  wurden die  $\Delta Z$ -Werte für die Stadien 3 und 4 des Kristalles 1 nur wenig berücksichtigt.

3. Ist die  $\Delta Z/t$ -Kurve durch eine Formel dargestellt, so liefert die erste Ableitung dieser Formel nach der Zeit die Beziehung zwischen  $v$  und  $t$ , mit der das  $v$  für jeden beliebigen Zeitpunkt berechnet werden kann. Aus den beiden Formelsätzen der Tab. V ergeben sich so z. B. die in der Tab. XIX zusammengestellten Formeln für die VG. der Flächen an den polyedrischen Kristallen 3 und 4.

Bei allen drei Verfahren spielt die Festlegung der  $\Delta Z/t$ -Kurven, die immer nur mehr oder minder willkürlich durchgeführt werden kann, die Hauptrolle. Wiederholte Bestimmungen der  $v_i$  nach dem einen oder andern Verfahren weisen daher Schwankungen von mehreren  $\mu/\text{Tag}$  auf, die an den steilen Ästen der  $\Delta Z/t$ -Kurven ermittelten  $v_i$  können bis zu 10  $\mu/\text{Tag}$  und mehr unsicher sein. Wie weit die Beobachtungen selbst von den Ausgleichskurven abweichen können, zeigen die Zahlen der Tab. XX, die nach den für den Kristall 4 gültigen  $v/t$ -Formeln berechnet wurden. Die hier auftretenden negativen berechneten Werte für  $v_{001}$ , die eine Folge der ungenügenden Darstellung der anfänglich geradlinig verlaufenden  $\Delta Z/t$ -Kurve von 001 durch die Formel ist, kommen bei Anwendung von höheren Potenzen von  $t$  bei der Darstellung der Kurve zum Wegfall.

Über die zeitlichen Veränderungen der VG. der verschiedenen Flächenarten, über die man sich auch mittels der  $v/t$ -Formeln orientieren kann, geben am einfachsten die in den Fig. 11—14 gestrichelt gezeichneten

Kurven Auskunft, die mit Hilfe der Zahlenwerte der Tab. XXII—XXV entworfen wurden. Auf den Vergleich dieser Kurven mit den ausgezogenen  $J$ -Kurven wird im nächsten Abschnitt eingegangen. Hier sei auf den, besonders nach der Ausbildung der polyedrischen Kristalle auftretenden linearen Verlauf mancher  $v$ -Kurven hingewiesen, der meist durch einen rasch beschleunigten Anstieg der Kurven abgelöst wird. Auch die  $v_{001}$ -Kurven der Kristalle 3 und 4 weisen diesen Verlauf auf, nur daß hier das gerade Stück der  $v$ -Kurve horizontal liegt und eine Konstanz der VG. bedingt. — Das im Abschnitt 5 unter 1. erwähnte, aus dem Verlauf der  $\Delta Z/t$ -Kurven abgeleitete verschiedene Verhalten der großen und kleinen Kristalle nach dem Verschwinden der Zwischengebiete ist auch an den  $v$ -Kurven leicht ablesbar: die  $v$ -Kurven der kleinen polyedrischen Kristalle 2 und 4 stehen viel steiler zur  $t$ -Achse als die entsprechenden Kurven der großen Kristalle 1 und 3 und zeigen damit ein beschleunigteres Wachstum der kleinen Kristalle an.

Tabelle XXI. Verschiebungsgeschwindigkeiten der Einzelflächen des in rein wässriger Lösung bei 30,34° C wachsenden Steinsalzes nach den Versuchen von A. Neuhaus.

Ver- such	Luft- durch- leitung	Ver- suchs- dauer	Kom- bina- tion	$P$	$v_{001}$	$v_{111}$	$v_{210}$	$v_{110}$
	$l/\text{Tag}$	Tage		$g$	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$	$\mu/\text{Tag}$
4	21,4	7,0	IV	9,9	0	16,5	21,7	49,3
			III	13,2	0	17,2	23,9	—
			I	10,3	0	—	—	—
6	21,4	7,0	IV	9,8	0	16,1	20,5	47,4
			I	10,3	0	—	—	—
1	23	12,0	IVa	19,4	0	13,5	17,4	43,2
			IVb	28,7	0	13,1	17,0	40,8
5	23	6,0	IV	10,4	0	17,9	25,4	49
			III	13,6	0	18,6	28,4	—
			II	6,5	0	23,4	—	—
			II	10,3	0	—	—	—
7	51	4,5	IV	10,8	0	45,9	94	167,5
			II	6,1	2,8	56,5	—	—
			I	10,4	3,4	—	—	—
8	44	4,5	III	11,8	0	62,2	151	—
			II	6,4	7,2	67	—	—
			I	10,5	7,5	—	—	—
16	90	2,0	II	14,0	59,3	183,3	—	—
			I	3,9	70,8	—	—	—

Für den naheliegenden Vergleich der von Neuhaus und mir gefundenen Werte der VG. der Flächen des in rein wässriger Lösung wachsenden Steinsalzes sind in der Tab. XXI einige Versuchsergebnisse von Neuhaus zusammengestellt. Die ersten 4 Versuche stehen in der Übersättigung der Lösung den vorliegenden Untersuchungen am nächsten, die drei letzten Versuche sind diejenigen, welche die größten Werte der VG. der 4 Flächenarten geliefert haben. Die angegebenen  $v_i$  gelten hier ebenfalls für die Einzelflächen, die Gewichte  $P$  der Wachstumskörper sind in gekürzter Form gegeben. Ein quantitativer Vergleich der Zahlen dieser Tab. mit den von mir gefundenen  $v$ -Werten kann jedoch nicht durchgeführt werden, trotz nahe gleicher Versuchstemperatur, da Neuhaus Kristallgruppen untersucht hat und die von ihm angegebenen  $v$ -Werte Mittelwerte für längere Wachstumszeiten darstellen. Immerhin zeigt ein einfacher Vergleich schon den außerordentlich hemmenden Einfluß der Wachstumsteilnehmer auf die Größe der VG. der Flächen der gleichen Form bei sonst nahe gleichen übrigen Verhältnissen.

### 8. Die Abhängigkeit der $v_i$ von den Abmessungen der Kristalle.

Von den eingangs erwähnten Autoren sind auf Grund experimenteller und theoretischer Untersuchungen eine Reihe von Aussagen über den Einfluß der Begrenzungs-elemente der Kristalle auf die VG. der Flächen gemacht worden, deren Zutreffen für die vorliegende Untersuchung an Hand des Zahlenmaterials der Tab. VII—X, XXII—XXV und der Kurven der Fig. 11—16 nachstehend überprüft wird. Zugleich wird gezeigt, wieweit andere Beziehungen zwischen den  $v_i$  und der Begrenzungs-elemente der WK. bestehen.

### I. Einfluß der Flächengröße $J$ .

O. Günther kam durch Reihenbeobachtungen an Gruppen von Kalium-Chrom- bzw. Ammonium-Aluminium-Alaunkristallen von gleicher oder verschiedener Größe und Gestaltung zu folgender Feststellung:

»Mit dem Verschwinden der schnelleren Flächen treten Beschleunigungen der WG. der langsameren Flächen auf, so daß an WK., die nebeneinander gleichen äußeren Bedingungen unterworfen sind, sich aber in ihrer Tracht unterscheiden, bei gleichartigen Flächen ganz verschiedene VG. gemessen werden.« ((1) S. 66). »Da kein anderer Grund einzusehen ist, warum diese Zunahme eintritt, muß man sie auf das allmähliche Verschwinden von Zwischengebieten und späterhin von schnellen Flächen zurückführen« (l. c. S. 17).

A. Neuhaus wurde durch Einzeluntersuchungen an Gruppen von Steinsalzkristallen gleicher oder verschiedener Ausgangskombination und Größe zur Aufstellung folgender Sätze geführt ((2) S. 79):

a) »Die geometrische VG. einer Form fällt mit steigender Zähligkeit der Kombination, an der die geometrische VG. gemessen wurde. Der Abfall der geom. VG. mit steigender Zähligkeit der Kombination kann bis zum völligen Stillstand der Form mit geringster geom. VG. führen ( $\{100\}$ ), obwohl alle anderen Formen beträchtliche Verschiebungen aufweisen.«

b) »Ganz im gleichen Sinne wie unter a) bezüglich der Zähligkeit der Kombination ergab sich, daß eine Kristallfläche um so intensiver auf die geom. WG. einer langsameren Form einwirkt, je größer der relative Anteil des von ihr eingenommenen Oberflächenareals ist.«

c) Über einen gleichsinnigen Einfluß des absoluten Oberflächenareals einer Form bei gleichbleibendem Prozentsatz von der Gesamtoberfläche kann vorläufig noch nichts Sicheres ausgesagt werden.«

Auf Grund dieser und eigener Untersuchungen stellte K. Spangenberg den Satz auf ((6) S. 87):

»Es ergibt sich ... der wichtige Satz, daß die VG. einer Fläche höchstens dann eine Konstante ist (Fußnote) — unabhängig von der kristallographischen Umgebung und von dem Zustand in der isotropen Phase abhängig —, wenn die betreffende Fläche die schnellste der betreffenden Kombination ist. Eine langsamere Fläche ist stets — und zwar bei kinematisch bedingtem Verschwinden der schnelleren Nachbarflächen in kontinuierlich mit deren Arealverringern sich mindernden Masse — von schneller wachsenden Nachbarflächen an der Entwicklung ihrer den äußeren Bedingungen entsprechenden wahren Höchstgeschwindigkeit verhindert.« Fußnote: »Es wäre nämlich nicht unmöglich, daß auch die jeweils schnellste Fläche mit abnehmender absoluter Größe ihre Geschwindigkeit noch steigert.«

Der Vergleich der VG. mit den Flächengrößen wurde von diesen Autoren wegen fehlender Flächenbestimmungen nur ganz roh durchgeführt, indem beachtet wurde, ob eine Fläche an einem WK. auftrat oder fehlte, bzw. ob die an verschiedenen WK. auftretenden Flächen gleicher Art groß oder klein ausgebildet waren.

Wie im vorangehenden Abschnitt schon an Hand der Tab. XV—XVIII erkannt wurde und wie die Kurven der Fig. 11—14 zeigen, bestätigt sich die den obigen Aussagen zugrunde liegende Beobachtung der Zu-



nahme der VG. der Flächen mit fortschreitendem Wachstum, jedoch gilt diese Zunahme beim Steinsalz nur für den polyedrischen Kristall. In den Anfangsstadien, vorwiegend solange die Zwischengebiete am WK. vorhanden sind, herrschen die umgekehrten Verhältnisse, wie alle  $v$ -Kurven der Kristalle 3 und 4 und die  $v_{111}$ - und  $v_{210}$ -Kurven des Kristalles 1 zu erkennen geben. In beiden Fällen findet eine stärkere Veränderung der VG. der schnelleren Flächen statt. An Fläche 110 kann nur eine Abnahme der VG. beobachtet werden. Ein Konstantwerden der VG. der jeweils schnellsten Fläche ist am Steinsalz im Bereich der angewandten Übersättigungen nicht feststellbar, vielmehr steigt am polyedrischen Kristall die  $v$ -Kurve der jeweils schnellsten Fläche dauernd, selbst bis zu ihrer völligen Verdrängung an.

Tabelle XXII. Ausgegliche Verschiebungsgeschwindigkeiten, Inhalte der Flächen und Gesamtoberflächen des Kristalles 1.

$t$	$\Sigma J_i$	001		111		210	
		$v$	$J$	$v$	$J$	$v$	$J$
Tage	mm <sup>2</sup>	$\mu/\text{Tag}$	mm <sup>2</sup>	$\mu/\text{Tag}$	mm <sup>2</sup>	$\mu/\text{Tag}$	mm <sup>2</sup>
1	544	—	28	40	20	140	9
2	850	—	39	33	38	70	13
3	942	—	45	27	42	45	14
4	964	—	50	22	44	30	13
5	970	—	53	17	45,5	25	12
6	976	—	56	16	47	28	11
7	948	—	58	17	48	37	9
8	937	—	59,5	20	48,5	48	8
9	923	—	60,5	27	49	60	7
10	900	1	62	32	49,5	72	5,5
12	902	2	65	40	50,5	94	4,5
14	918	4	71	45	52,5	118	3
16	973	5,5	79,5	51	56	143	2
18	1064	7	90	55	61	168	1,5
19	1104	8	96	57	62	181	1
22	1158	11	113	62	60	—	0,3
24	1202	13	123	65	58	—	0,1
28	1278	18	141	70	54	—	—
32	1350	27	157	80	51	—	—
36	1430	40	173	98	49	—	—
40	1508	77	188	128	47,5	—	—
41	1529	100	192	140	47,1	—	—
44	1574	—	201	—	46	—	—

Wie weit die von den oben genannten Autoren zur Erklärung der Veränderungen der VG. der Flächen angenommenen Beziehungen zwischen den VG. und den Flächengrößen wirklich bestehen, lassen folgende Vergleiche erkennen.

### A. Polyedrischer Kristall.

1. Einfluß der Größe einer schnelleren Fläche auf die VG. einer langsameren. Bei allen vier Kristallen steigen nach den Fig. 11—14 die  $v_{111}$ -Kurven mit dem stetigen Abfall von  $J_{210}$  dauernd an, entsprechend beginnen bei den Kristallen 3 und 4 die  $v_{001}$ -Kurven ihren Anstieg mit dem Abfall der  $J_{111}$ -Kurven. Beides Zusammentreffen dürfte jedoch zufällig sein. Bei den Kristallen 1 und 2 beginnen nämlich die  $v_{001}$ -Kurven schon lange vor dem Abfall von  $J_{111}$  ihren Anstieg, hier steigen sie mit  $J_{111}$  zusammen an. Ferner macht sich der Austritt der Fläche 210 aus der Kombination im Verlauf der  $v_{111}$ -Kurven der Kristalle 1—3 nicht bemerkbar, letztere steigen weiterhin geradlinig an und erfahren zum Teil erst bedeutend später eine Biegung nach oben. Bei Kristall 4 fällt zwar zeitlich der Austritt von 210 aus der Kombination

Tabelle XXIII. Ausgeglicheene Verschiebungsgeschwindigkeiten, Inhalte der Flächen und Gesamtoberflächen des Kristalles 2.

$t$	$\Sigma J_i$	001		111		210	
		$v$	$J$	$v$	$J$	$v$	$J$
Tage	mm <sup>2</sup>	μ/Tag	mm <sup>2</sup>	μ/Tag	mm <sup>2</sup>	μ/Tag	mm <sup>2</sup>
1	184	0	10	20	8,5	34	3
2	330	0	15	27	15	51	5
3	424	0	20	37	20	70	6
4	477	3	24,5	49	23	96	6,1
5	507	7	29	60	24,5	135	5,7
6	529	10	33,5	70	26	198	5
7	540	13	38	79	27	350	4
8	539	15	42,5	86	28	—	2,5
9	522	17	47	91	28,5	—	0,5
10	544	18	52	95	29	—	—
12	604	20	62	103	29	—	—
14	648	24	72	108	27	—	—
16	683	31	80,5	114	25	—	—
18	707	42	86,5	126	23,5	—	—
19	718	51	89	135	23	—	—
21	741	—	93,5	—	22,5	—	—

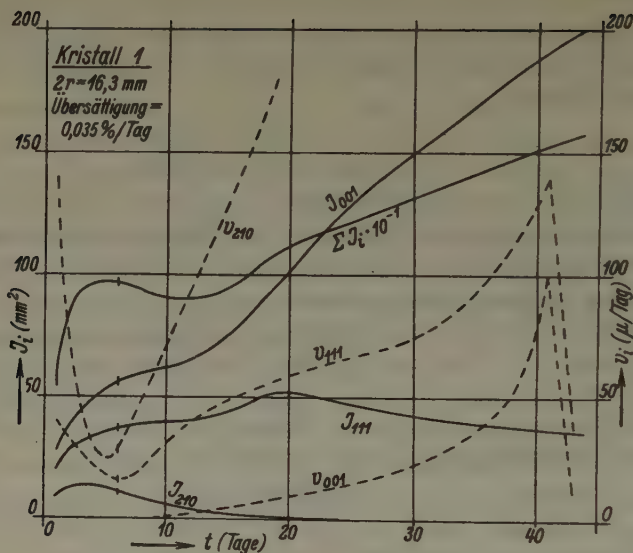


Fig. 11. Die zeitlichen Änderungen der Verschiebungsgeschwindigkeiten und Inhalte der Flächen, sowie des Gesamtareals der Flächen des Kristalles 1.

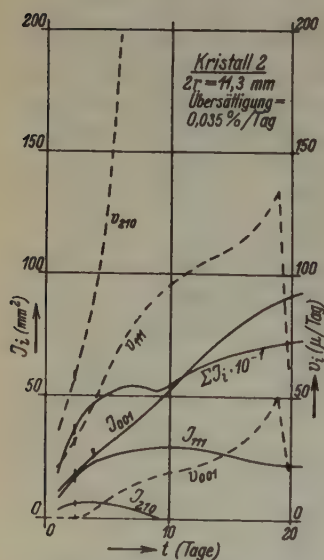


Fig. 12. Wie Figur 11, für Kristall 2 gültig.

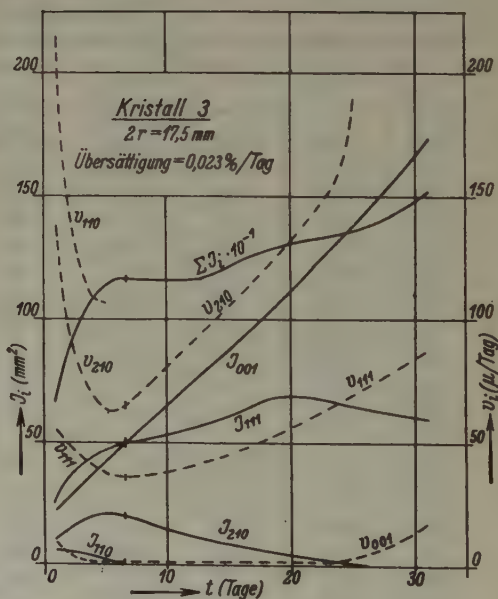


Fig. 13. Wie Figur 11, für Kristall 3 gültig.

mit dem stärkeren Ansteigen von  $v_{111}$  nahe zusammen, doch beginnt um diese Zeit auch der Abfall der  $J_{111}$ -Kurve, so daß man auch  $v_{111}$  und  $J_{111}$  miteinander in Beziehung stehend annehmen könnte. Weiterhin gilt das nahe zeitliche Zusammenfallen des Verschwindens von 210 mit dem Anstieg der  $v_{001}$ -Kurve nur für die Kristalle 3 und 4, so daß wohl auch hier ein zufälliges Zusammentreffen vorliegt.

2. Einfluß der Größe einer langsameren Fläche auf die VG. einer schnelleren. Da bei allen vier Kristallen mit ständig steigendem  $J_{001}$  auch  $v_{111}$  dauernd zunimmt und da beim Nachlassen der Steigung der  $J_{001}$ -Kurven bei den Kristallen 1, 2 und 4 ein verstärktes Ansteigen der  $v_{111}$ -Kurve eintritt, möchte man Beziehungen zwischen beiden Größen annehmen. Analoge Beziehungen fehlen jedoch augenscheinlich zwischen  $J_{111}$  und  $v_{210}$ , da letzteres ständig zunimmt, während  $J_{111}$ , wie z. B. Kristall 3 erkennen läßt, zu- und abnimmt.

3. Zusammenhänge zwischen den VG. und den absoluten bzw. relativen Größen einer Fläche bzw. einer Form. Das Fehlen einer für alle Flächenarten gültigen Beziehung zwischen den VG. und absoluten Größen einer Fläche ist schon daran zu erkennen, daß die VG. aller Flächenarten am polyedrischen Kristall, von  $v_{001}$  der Kristalle 3 und 4 abgesehen, ständig zunehmen, während  $J_{210}$  dauernd ab-,  $J_{001}$  dauernd zunimmt,  $J_{111}$  dagegen anfangs größer, später kleiner wird. Die genaueren hier herrschenden Verhältnisse sind aus den Kurven der Fig. 15 und 16 ersichtlich, die auch ausführlichen, den Tab. XXII—XXV entsprechenden Zusammenstellungen entworfen wurden. Die für die verschiedenen Kristalle verschieden gestalteten Punkte gelten für ganzzahlige, jeweils um 1 Tag sich unterscheidende Wachstumszeiten. Die für die nichtpolyedrischen Kristalle gültigen Teile der Kurven sind punktiert gezeichnet, an ihnen und den Pfeilen ist der zeitliche Ablauf

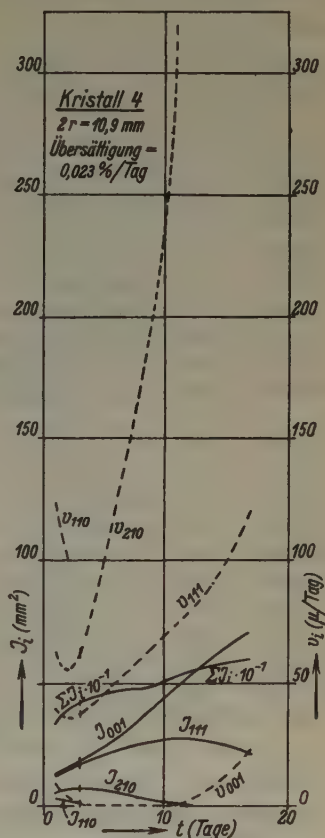


Fig. 14. Wie Figur 11, für Kristall 4 gültig.



Tabelle XXIV. Ausgeglicheue Verschiebungsgeschwindigkeiten, Inhalte und relative Größen der Flächen, sowie Gesamtoberflächen des Kristalles 3.

<i>t</i>	$\Sigma J_i$	001				111				210				110			
		<i>v</i>	<i>J</i>	<i>Q</i>	<i>Q<sub>s</sub></i>	<i>v</i>	<i>J</i>	<i>Q</i>	<i>Q<sub>s</sub></i>	<i>v</i>	<i>J</i>	<i>Q</i>	<i>Q<sub>s</sub></i>	<i>v</i>	<i>J</i>	<i>Q</i>	<i>Q<sub>s</sub></i>
Tage	mm <sup>2</sup>	$\mu/\text{Tag}$	mm <sup>2</sup>	%	%	$\mu/\text{Tag}$	mm <sup>2</sup>	%	%	$\mu/\text{Tag}$	mm <sup>2</sup>	%	%	$\mu/\text{Tag}$	mm <sup>2</sup>	%	%
1	656	9	22	3,3	20,1	55	25	3,8	30,5	138	10,5	1,6	38,4	215	6	0,9	11,0
2	856	4	27	3,2	18,9	49	35	4,1	32,7	96	14,5	1,7	40,7	147	5,5	0,6	7,7
3	999	2	32,5	3,3	19,5	44	40,5	4,1	32,4	80	18	1,8	43,2	123	4	0,4	4,8
4	1087	1	37,5	3,5	20,7	40	44	4,1	32,4	70	20	1,8	44,2	109	2,5	0,2	2,8
5	1142	1	42	3,7	22,3	38	46	4,0	32,2	63	21	1,8	44,1	107	1,5	0,1	1,6
6	1162	1	46,5	4,0	24,0	36	48	4,1	33,0	63	20,8	1,8	42,9				
7	1158	1	51	4,4	26,4	36	49,5	4,3	34,2	66	19	1,6	39,4				
8	1161	1	55,5	4,8	28,7	37	51	4,4	35,1	70	17,5	1,5	36,2				
9	1151	1	60,5	5,3	31,5	37,5	52	4,5	36,1	76	15,5	1,4	32,3				
10	1166	1	65	5,6	33,4	38,5	53,5	4,6	36,7	81	14,5	1,2	29,8				
12	1160	1	74	6,7	36,6	41	56	4,8	38,6	91	12	1,0	24,8				
14	1194	1	83	7,0	41,7	44	58,5	4,9	39,2	100	9,5	0,8	19,1				
16	1236	1	92	7,4	44,7	47	63	5,1	40,8	109	7,5	0,6	14,6				
18	1274	1	101	7,9	47,6	51	67	5,3	42,1	119	5,5	0,4	10,4				
20	1310	1	111	8,5	50,8	56	68,5	5,2	41,8	132	4	0,3	7,3				
22	1328	1	122	9,2	55,1	61	67	5,0	40,4	144	2,5	0,2	4,5				
24	1352	2	132	9,8	58,6	67	65,5	4,8	38,8	162	1,5	0,1	2,7				
25	1368	3	138	10,1	60,5	70	64,5	4,7	37,7	190	1	0,1	1,8				
27	1394	6	149	10,7	64,1	75	62,5	4,5	35,9								
29	1454	11	161	11,1	66,4	82	61	4,2	33,6								
31	1517	17	173,5	11,4	68,6	87	59,5	3,9	31,4								

zu erkennen. Diese Kurven zeigen in ihrer Form und der Art der Lagerung der Punkte innerhalb der Kurven nicht nur das Bestehen besonderer Beziehungen zwischen den  $v_i$  und  $J_i$  bei jeder Flächenart an, sondern lassen auch bei Beachtung der im Abschnitt 4 für die verschiedenen Kristalle angegebenen Verhältnisse erkennen, daß die Form der Kurve der gleichen Flächenart von der Gesamtgröße der Kristalle und der Übersättigung der Lösung abhängig ist, wobei insbesondere nach den 111-Kurven offensichtlich die Gesamtgröße den stärkeren Einfluß auf die Gestaltung der Kurven ausübt. An verschiedenen Kurven ist eine zeitweilige Proportionalität zwischen  $v$  und  $J$  ersichtlich, im allgemeinen sind die Beziehungen zwischen diesen Größen verwickelt.

Nach dem Verlauf der Enden der 111- und 210-Kurven möchte man schließen, daß die Flächen der gleichen Form an nahe gleich großen

Tabelle XXV. Ausgeglicheene Verschiebungsgeschwindigkeiten, Inhalte und relative Größen der Flächen sowie Gesamt oberflächen des Kristalles 4.

t	$\Sigma J_t$	001				111				210				110			
		v	J	Q	Q <sub>s</sub>	v	J	Q	Q <sub>s</sub>	v	J	Q	Q <sub>s</sub>	v	J	Q	Q <sub>s</sub>
Tage	mm <sup>2</sup>	$\mu/\text{Tag}$	mm <sup>2</sup>	%	%	$\mu/\text{Tag}$	mm <sup>2</sup>	%	%	$\mu/\text{Tag}$	mm <sup>2</sup>	%	%	$\mu/\text{Tag}$	mm <sup>2</sup>	%	%
1	327	9	12,5	3,8	22,9	39	12	3,1	29,4	63	5	1,5	36,7	124	3	0,9	11,0
2	386	3	15	3,9	23,3	36	14,5	3,8	30,1	55	6,5	1,7	40,4	101	2	0,5	6,2
3	417	1	17,5	4,2	25,2	37	16,5	4,0	31,7	62	7	1,7	40,3				
4	439	0	20,5	4,7	28,0	41	18,5	4,2	33,7	79	7	1,6	38,3				
5	445	0	23,5	5,3	31,7	46	20	4,5	36,0	101	6	1,4	32,4				
6	461	0	27,5	6,0	35,8	50	22	4,8	38,2	125	5	1,1	26,0				
7	473	0	31,5	6,7	40,0	55	23,5	5,0	39,8	148	4	0,9	20,3				
8	472	0	36	7,6	45,8	60	24,5	5,2	41,5	175	2,5	0,5	12,7				
9	492	0	40,5	8,2	49,4	65	26	5,3	42,3	202	1,7	0,4	8,3				
10	510	0	45	8,8	52,9	70	27	5,3	42,4	245	1	0,2	4,7				
11	533	0	49,5	9,3	55,7	75	28	5,3	42,0	320	0,5	0,1	2,2				
12	534	2	53	9,9	59,6	80	27	5,1	40,5								
13	554	5	57	10,3	61,7	85	26,5	4,8	38,3								
14	570	8	61	10,7	64,2	91	25,5	4,5	35,8								
15	579	12	64,5	11,1	66,8	99	24	4,2	33,2								
16	588	17	68	11,6	69,4	109	22,5	3	30,6								
17	597	23	71,5	12,0	71,9	121	21	3,5	28,1								

unter verschiedenen Übersättigungen wachsenden Kristallen kurz vor und bei ihrer Verdrängung aus der Kombination vergleichbare VG. besitzen.

Bezüglich der Abhängigkeit der VG. einer Fläche von der auf das Gesamtareal der ebenen Flächen bezogenen relativen Größen dieser Fläche bzw. der Gesamtform, der diese Fläche angehört, ergeben sich aus Kurven, die einen ähnlichen verwickelten Verlauf aufweisen wie die Kurven der Fig. 15 und 16, die hier nicht wiedergegeben sind, aus den Kurven der Fig. 11—14 und den Werten der Tab. XXII—XXV folgende Verhältnisse:

1. Der Vergleich der Zahlen  $Q$  und  $v$  der Tab. XXIV und XXV, sowie die Beachtung der Übereinanderlagerung der  $J$ - und  $v$ -Kurven in den Fig. 11—14 lassen erkennen, daß am polyedrischen Kristall in jedem Zeitpunkt der Reihe  $v_{210} > v_{111} > v_{001}$  die Reihe  $J_{210} < J_{111} < J_{001}$  gegenübersteht, daß also in erster Annäherung Ausdehnung und VG. einer Fläche in umgekehrtem Verhältnis zueinander stehen. Dieses

hat aber das Überlagerungsprinzip bei günstiger Lage der Flächen zueinander in jedem Zeitpunkt zur Folge an WK., bei denen die Zentralabstände der Flächen der Ausgangskörper sich verhalten wie die (konstant angenommenen) VG., an Kristallen mit beliebiger Ausgangsgestaltung in den späteren Wachstumsstadien (s. W. Oberbuchner, l. c.). Das Bestehen obiger Beziehung auch an den nichtpolyedrischen Kristallen — Fläche 111 des Kristalles 3 macht eine Ausnahme —, an denen anfangs kaum, später nur teilweise Überlagerungen der ebenen

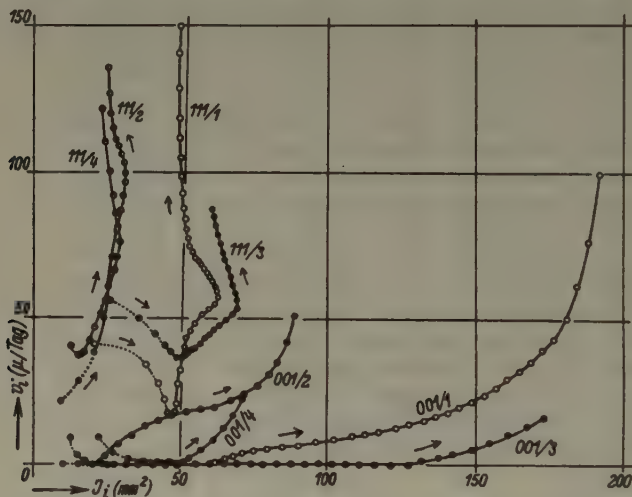


Fig. 15. Kurven  $v_i/J_i$  für die Flächen 001 und 111 der Kristalle 1 bis 4.

Flächen stattfinden, läßt die Vermutung aufkommen, daß der Überlagerungsprozeß selbst auf ein stark verschiedenes Verhältnis von tangentialem zu normalem Wachstum der verschiedenen Flächenarten zurückzuführen ist.

2. Von den beiden verschieden großen, den gleichen äußeren Verhältnissen ausgesetzten Kristallen 3 und 4 besitzen bei gleichem  $Q$  die Flächen der gleichen Form am kleineren Kristall 4 die größeren VG.; an den nichtpolyedrischen Kristallen liegen die Verhältnisse umgekehrt. So hat z. B. nach den Tab. XXIV und XXV die Fläche 210 an den nichtpolyedrischen Kristallen bei einer prozentualen Beteiligung von  $Q = 1,7$  an dem Gesamtareal der ebenen Flächen an dem großen Kristall 3 ( $J_{210} = 14,5 \text{ mm}^2$ ) die VG.  $v_{210} = 96 \text{ } \mu/\text{Tag}$ , an dem kleinen Kristall 4 ( $J_{210} = 6,5 \text{ mm}^2$ ) die VG.  $v_{210} = 55 \text{ } \mu/\text{Tag}$ , während an den polyedrischen Kristallen bei  $Q = 1,4\%$  der Kristall 3 ( $J_{210} = 15,5 \text{ mm}^2$ ) die VG.

$v_{210} = 76 \mu/\text{Tag}$ , der Kristall 4 ( $J_{210} = 6 \text{ mm}^2$ ) die VG.  $v_{210} = 101 \mu/\text{Tag}$  besitzt. Gleiches läßt sich aus den entsprechenden Werten für  $\{111\}$  ablesen; auch die Werte für  $\{110\}$  lassen die für den nichtpolyedrischen Kristall erwähnten Beziehungen deutlich erkennen, während bei  $\{001\}$  wegen der Kleinheit der  $v$ -Werte die Verhältnisse nicht klarliegen.

3. Nach den  $Q_s$ -Werten der Tab. XXIV und XXV besteht bei den beiden Kristallen 3 und 4 ein anfängliches Überwiegen der Form  $\{210\}$  über  $\{111\}$  und  $\{001\}$ , das bei Kristall 3 nach etwa 8,5 Zeiteinheiten, bei Kristall 4 nach etwa 4,5 Tagen auf  $\{111\}$  übergeht, welche Form ihrerseits die Vorherrschaft bei  $t = 12,5$  bzw.  $t = 6,8$  an die Form  $\{001\}$  abgibt. Von diesen Zeitpunkten an herrscht an den beiden Kristallen für die Gesamtformen die oben für die Einzelflächen angegebene Rangordnung. Dieser anfänglich verschiedenen Bedeutung der Formen für die Oberfläche der Kristalle laufen keine analogen Beziehungen der VG. parallel, vielmehr zeigen die hier nicht wiedergegebenen Kurven  $v/Q_s$ , daß jeder Form eine besondere Beziehung zwischen  $v$  und relativer Formgröße zukommt. — Aus diesen Kurven und den Zahlenwerten der Tab. XXIV und XXV kann man wieder die unter 2. erläuterten Beziehungen zwischen den VG. und relativen Flächengrößen, die also auch für die Gesamtformgrößen gültig sind, ablesen.

### B. Nichtpolyedrischer Kristall.

Der an den  $v$ -Kurven der Kristalle 1, 3 und 4 ersichtliche, für die verschiedenen Flächenarten verschieden starke Abfall der VG. aller Flächen in den ersten Wachstumsstadien läuft etwa zur dauernden

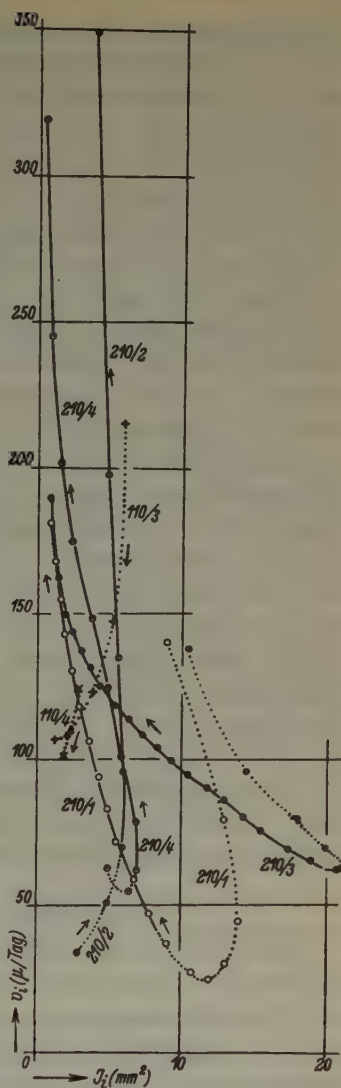


Fig. 16. Kurven  $v_i/J_i$  für die Flächen 210 und 110 der Kristalle 1 bis 4.



Verkleinerung der Zwischengebiete (ZG.) parallel. Da weiterhin die Steilheit der abwärts gerichteten  $v$ -Kurven sich allmählich verringert, und da an dem großen Kristall 3, an dem nach Ausweis der Längen der Kante  $K_z^W$  die ZG. relativ größer ausgebildet sind als am kleinen Kristall 4, ein relativ sehr starker Abfall der  $v$ -Kurven auftritt, möchte man die Verzögerung der VG. in den ersten Wachstumsstadien tatsächlich mit der Größe der ZG. in Zusammenhang bringen in dem Sinne: je größer die ZG., um so größer die Bremsung der VG. Nach der Beobachtung von Neuhaus, daß den ZG. Verschiebungsgeschwindigkeiten zukommen, die größer sind als die  $v_{110}$ , möchte man zwar bei den ZG. eine gleichsinnige Einwirkung auf die VG. der ebenen Flächen erwarten, wie sie bei den letzteren angenommen worden ist und wie sie auch O. Günther bei den Alaunen für die ZG. angibt. Da die ZG. an dem Steinsalz einen von dem der ebenen Flächen ganz verschiedenen Aufbau aufweisen, wie in einer andern Veröffentlichung näher dargelegt wird, wäre an sich ein andersartiger Einfluß der ZG. auf die VG. denkbar. Das Nichtzusammenfallen der Umkehrpunkte der  $v$ -Kurven mit dem Zeitpunkt des Verschwindens der ZG. läßt es jedoch zweifelhaft erscheinen, daß die VG. wirklich mit der Größe der ZG. im Zusammenhang stehen. Dieser Umkehrpunkt der  $v$ -Kurven ist bei den langsameren Flächen immer mehr nach späteren Zeitpunkten verrückt, bei den  $v_{001}$ -Kurven der Kristalle 3 und 4 liegt dieser Punkt gleichsam schon weit im Gebiet des polyedrischen Kristalles. Diese verschiedene Lagerung der Umkehrpunkte der  $v$ -Kurven bei den drei Formen  $\{210\}$ ,  $\{111\}$  und  $\{001\}$  ist um so auffallender, als das ZG. etwa zu gleicher Zeit die Berührung mit diesen Flächen verliert (s. Fig. 2 und 3).

## II. Einfluß der Länge der Kristallkanten.

K. Spangenberg ((5) S. 1289 ff.) führte die der Verringerung der Größe einer schnelleren Fläche parallel laufende Beschleunigung der VG. einer benachbarten langsameren Fläche auf das Bestehen besonderer Übersättigungsverhältnisse an den Randgebieten der Flächen zurück und er machte so auch die Natur und Länge der Kristallkanten für die auftretenden Verhältnisse verantwortlich. Die von ihm in bezug auf das Steinsalz bzw. ganz allgemein gemachten Aussagen über den Einfluß der Kristallkanten ((7) S. 366—367) lassen sich folgendermaßen fassen:

1. An einem, in einer rein wässerigen Lösung wachsenden Steinsalzkristall verschiebt sich beim Auftreten von Randkanten zu  $\{111\}$  die Fläche  $\{001\}$  langsamer vorwärts als am reinen Würfel. Sind Randkanten zu  $\{111\}$  und  $\{210\}$  vorhanden, so wächst  $\{001\}$  praktisch nicht.

2. Mit abnehmender Länge einer Kante nimmt ihre Randwirkung ab, d. h. die Verzögerung der VG. der einen der beiden die Kante in ihrer Richtung bedingenden Flächen durch die andere Fläche sinkt.

Die unter 1. angeführten Aussagen gelten zwar bei den Kristallen 3 und 4, auch möchte man bei diesen das Ansteigen von  $v_{001}$  mit dem Auftreten und Größerwerden der Kante  $K_P^W$  in Verbindung bringen. Jedoch dürfte es sich auch hier um ein zufälliges Zusammentreffen handeln, da nach den Fig. 11 und 12 bei den Kristallen 1 und 2 die VG. von  $\{001\}$  schon endliche Werte annimmt, wenn  $\{210\}$  noch vorhanden ist, die Kante  $K_P^W$  durch die sich verkürzende Kante  $K_P^W$  noch vertreten wird.

Die unter 2. genannten Verhältnisse bestätigen sich nicht bei allen Kantenarten und Kristallen. Wohl nimmt mit der Verkürzung von  $K_P^O$  bei allen Kristallen  $v_{111}$  zu, ebenso  $v_{001}$  mit der Verkürzung von  $K_O^W$ . Gleiches gilt auch für  $K_P^W$  und  $v_{001}$  bei den Kristallen 1 und 2. Dagegen bleibt bei den Kristallen 3 und 4  $v_{001}$  konstant, während  $K_P^W$  dauernd sich verkürzt,  $v_{001}$  nimmt bei den Kristallen 1 und 2 schon zu, während sich  $K_O^W$  durch die Verdrängung von  $\{210\}$  noch vergrößert. Die erstere Abweichung könnte auf das Vorliegen besonderer Übersättigungsverhältnisse bei den Kristallen 3 und 4 zurückgeführt werden. Das Verhalten von  $K_O^W$  und  $v_{001}$  bei den Kristallen 1 und 2 zeigt jedoch deutlich, daß eine Beziehung zwischen der Kantenlänge und der VG. der langsameren Fläche, wenigstens in diesem Falle, nicht vorliegen kann.

III. Zwischen dem Umfang und der VG. einer Fläche haben sich ebenfalls keine allgemeingültigen Beziehungen feststellen lassen.

IV. Die Abhängigkeit der VG. von den Volumina der Anwachspyramiden ist noch nicht eingehend geprüft worden, doch zeigten überschlägige Betrachtungen, daß allgemeingültige Beziehungen zwischen diesen Größen nicht bestehen können.

Nach den vorangehenden, gegenüber den früheren Untersuchungen mehr quantitativ durchgeführten Vergleichen zwischen den Flächengrößen, Kantenlängen und VG. der verschiedenen Flächenarten sind die von den oben genannten Autoren gemachten Annahmen des Bestehens von Zusammenhängen zwischen den betreffenden Größen in der angenommenen Allgemeinheit nicht zutreffend. Wenn auch bei manchen Kristallen gewisse gleichartige oder entgegengesetzte Verläufe der Werte verschiedener Größen zu erkennen sind, so lassen sich allgemeingültige, quantitativ faßbare Beziehungen zwischen diesen Größen doch nicht feststellen. Es müssen neben gewissen, in ihrer Art und ihren Ausmaßen

noch nicht geklärten Einflüssen der Kristall- und Flächengrößen noch andere Ursachen vorhanden sein, die an den wachsenden Steinsalzkugeln die anfängliche Abnahme und spätere Zunahme der VG. aller Flächen wesentlich bedingen. Als solche glaube ich die gleichen Vorgänge annehmen zu dürfen, welche die anfängliche Ausglättung und die spätere Verrauhung der Flächen verursachen. Auf die Beschaffenheit der verschiedenen Flächen des  $\text{NaCl}$  an den WK. der verschiedenen Wachstumsstadien wird in einer andern Arbeit näher eingegangen, in der auch die weitere Auswertung der obigen Beobachtungen und Versuche zur Erklärung der verschiedenen Erscheinungen veröffentlicht werden.

### 9. Zusammenfassung.

a) Zwei größere und zwei kleinere Steinsalzkugeln wurden, jede für sich, bei Konstanz der Temperatur, Übersättigung und Rührgeschwindigkeit der rein wässrigen Lösung bei zwei verschiedenen Übersättigungen insgesamt 15–46 Tage lang dem Wachstum unterworfen. An den aus diesen Kugeln entstandenen, teils noch mit Zwischengebieten behafteten, teils vollständig polyedrischen Wachstumskörpern (WK.) wurden für 7–14 Wachstumsstadien die Zentraldistanzen der auftretenden Flächen  $\{110\}$ ,  $\{210\}$ ,  $\{111\}$  und  $\{001\}$ , sowie die Längen sämtlicher Kanten festgestellt (Tab. I–IV, VII–X). Aus diesen Werten ergaben sich teils rechnerisch, teils graphisch die ausgeglichenen Werte der Tab. XXII–XXV für die Verschiebungsgeschwindigkeiten (VG.) und Größen der Flächen, für das Gesamtareal der ebenen Flächen und die darauf bezogenen relativen Größen der Einzelflächen und Gesamtformen.

b) Vergleiche der Werte der Tab. XXII–XXV unter sich und mittels graphischer Darstellungen (Fig. 11–16), sowie mit den Kantenlängen ergaben, daß die von K. Spangenberg und seinen Schülern angenommenen Zusammenhänge zwischen den Flächengrößen, Kantenlängen und VG. der Flächen in der angegebenen Allgemeinheit nicht bestehen. Gleichsinniger oder entgegengesetzter Verlauf der Werte verschiedener Größen ist zwar an manchen Kristallen oder für gewisse Wachstumszeiten erkennbar, sichere allgemeingültige Beziehungen zwischen diesen Größen haben sich jedoch nicht nachweisen lassen.

c) Aus den verschiedenen Daten ließen sich ferner folgende wichtigeren, zum Teil wohl nur für den Kugelversuch gültigen Verhältnisse an den wachsenden Steinsalzkristallen ableiten:

1. In den ersten Wachstumsstadien, insbesondere solange die Zwischengebiete an den WK. noch vorhanden sind, findet mit zunehmendem Wachstum eine allgemeine Abnahme, an den polyedrischen Kristallen



eine allgemeine Zunahme der VG. der Flächen statt. Die Flächen {001} machen hierbei unter geringen Übersättigungsverhältnissen eine Ausnahme, indem deren VG. nach der anfänglichen Abnahme und vor der späteren Zunahme einige Zeit konstant bleiben und zwar den Wert 0 annehmen.

2. Ein Konstantwerden der VG. der jeweils schnellsten Fläche kann nicht beobachtet werden.

3. In jedem Wachstumsstadium steht mit wenigen Ausnahmen der Reihe  $v_{210} > v_{111} > v_{001}$  die Reihe  $J_{210} < J_{111} < J_{001}$  gegenüber.

4. Von zwei verschieden großen, unter den gleichen äußeren Verhältnissen wachsenden Kristallen besitzt beim Vorliegen der Zwischengebiete der kleinere Kristall die kleinere VG.; an den polyedrischen Kristallen liegen die Verhältnisse umgekehrt.

5. Von zwei gleich großen, unter verschiedenen Übersättigungsverhältnissen wachsenden Kristallen wächst anfangs der in der stärker übersättigten Lösung befindliche Kristall langsamer. Die Verhältnisse kehren sich bei den polyedrischen Kristallen um.

6. Die Zentraldistanzen der Flächen des wachsenden Kristalles nehmen, auch beim Austritt einer Fläche aus der Kombination, stetig zu, sie lassen sich als ganze rationale Funktionen der Zeit darstellen.

## 10. Literatur.

1. Günther, O., Wachstums- und Auflösungsversuche am Kalium-Chrom- und Ammonium-Aluminium-Alaun. Dissertation, Kiel 1929.
2. Neuhaus, A., Messungen von geometrischen Verschiebungsgeschwindigkeiten am *NaCl* und deren Abhängigkeit von Begrenzungsart, Konzentration und Lösungsgenossen. *Z. Kristallogr.* **68** (1928) 15—81.
3. Spehl, H., Experimentelle Untersuchungen über das Auftreten echter krummer Kristallflächen bei Kristallisationen aus Lösungen. *Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont.* **71** (A) (1936) 124—162.
4. Spangenberg, K., Wachstumsgeschwindigkeitsmessungen am Kalialaun. I. *Z. Kristallogr.* **61** (1925) 189—225.
5. Derselbe, Beiträge zur Erkenntnis des Kristallwachstums. *Neues Jb. Mineral. Geol., Paläont.* **57** (A) (1928) 1197—1302.
6. Derselbe, Über Wachstumsgeschwindigkeiten von Kristallflächen. *Fortschr. Mineral.* **12** (1927) 85—87.
7. Derselbe, Wachstum und Auflösung der Kristalle. *Handwörterb. d. Naturw.* 2. Aufl. **10** (1934) 362—401.
8. Ernst, E., Zur Kinematik des Wachstums der Kristalle. I. *Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont.* **57** (A) (1928) 501—540.

Mineralogisch-petrograph. Institut der Universität Münster i. W.,  
Oktober 1936.

Eingegangen den 22. Oktober 1936.



## Die Polygone der Ebenenteilungen.

Von F. Haag in Stuttgart-Degerloch.

Die Ebenenteilungen bestehen aus Polygonen, die von mir im allgemeinen als Gebiete bezeichnet worden sind<sup>1)</sup>. Werden mit einem der Gebiete die Deckoperationen (der betreffenden Klasse) ohne die Schiebungen ausgeführt, so entsteht ein Bezirk. Mit einem solchen kann mit Hilfe der Schiebungen eine Ebenenteilung aufgebaut werden. Die Anzahl der in der Ebene enthaltenen Bezirke ist ebenso groß als die Zahl der von den Schiebungen gebildeten Maschen, der Inhalt des Bezirks somit ebenso groß als der einer Masche.

Homologe Punkte der Gebiete bilden ein regelmäßiges Punktsystem. Werden dessen Punkte so miteinander verbunden, daß die Verbindungsstrecken (Kanten) den Polygonseiten entsprechen, so entstehen kongruente Ecken, die den Flächen dual zugeordnet sind. Bei den Flächen- und Eckennetzen gilt die Grundgleichung:  $E + F = K^2$ ).

Werden auf den Kanten eines Eckennetzes die Mittellote errichtet, so entstehen die Planigone von Fedorow<sup>2)</sup>. In jedem Planigon ist ein Eckpunkt, der sich in den Seiten spiegelt und dessen Spiegelbilder die homologen Eckpunkte in den benachbarten Planigonen bilden. Ist in einem Planigon nur ein einziger Eckpunkt, so wird er als Hauptpunkt, und das Planigon nach Niggli als Wirkungsbereich bezeichnet. Ist der geometrische Ort des zugeordneten Eckpunktes eine Gerade, so schneiden sich zwei solche Geraden in benachbarten (spiegelbildlich gleichen) Gebieten in einem Hauptpunkt für den aus den beiden Planigonen sich zusammensetzenden Wirkungsbereich. Der zugeordnete Eckpunkt kann aber auch ein beliebiger Punkt des Planigons sein. Jetzt lassen sich zwei Planigone zu einem solchen vereinigen, bei dem der zugeordnete Eckpunkt auf einer Geraden (Symmetrielinie) beweglich ist; 4, 6, 8 und 12 der ersteren können zu einem Wirkungsbereich vereinigt werden, je mit einem gemeinsamen Punkt als Hauptpunkt. Beispiele bei Fedorow a. a. O.

Für jede durch ihre Symmetriebedingungen gekennzeichnete Klasse sind 1 oder 2 Stammgebiete aufgestellt, aus denen durch besondere Annahmen Sondergebiete entstehen; mit diesen lassen sich noch Ebenenteilungen aufbauen, die in andere Klassen gehören. F. Laves hat für  $C_{2v}^{\text{II}}$

1) Z. Kristallogr. 58 (1923) 478.

2) Z. Kristallogr. (A) 86 (1933) 153.

3) Z. Kristallogr. 63 (1926) 179.

die Sonderplanigone gezeichnet, die sich aus den beiden Stamplanigonon ergeben<sup>1)</sup>.

Wirkungsbereiche besonderer Art entstehen, wenn bei den Kreispackungen von Niggli<sup>2)</sup> die Mittelsenkrechten von gemeinschaftlichen Zentralen gezogen werden. Jeder Kreis wird von mindestens 3 Seiten des entstandenen Planigons berührt, dessen Hauptpunkt der Kreismittelpunkt, das also ein Wirkungsbereich ist.

Bei beiden Packungen ist der Bezirk  $A_2$ . Eine Masche der Schiebungen ist durch gestrichelte Linien bezeichnet. Beide Anordnungen gehören in die Klasse  $C_2^{\text{III}}$ .

Der Bezirk ist  $A_4 = ABCD$ . Beide Anordnungen gehören in die

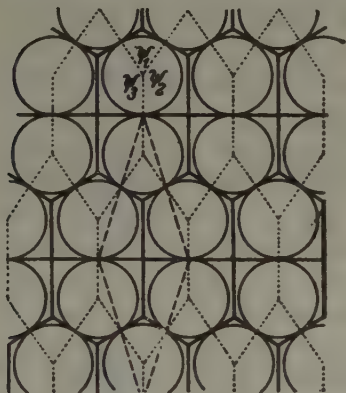


Fig. 1a. Kreispackung  $3N_3$  von Niggli.

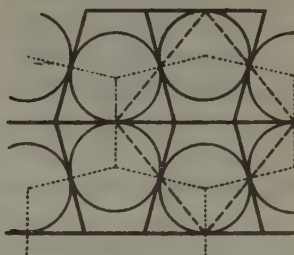


Fig. 1b.  $3N_{14}$  von Haag.

Klasse  $C_{2v}^{\text{II}}$ . Eine Gleitspiegelachse ist durch eine strichpunktierte Linie gekennzeichnet.

Von Niggli sind 31 verschiedene Kreispackungen gezählt worden; es kommen aber noch zwei hinzu. In der zuletzt genannten Arbeit sind für  $3N_3$  zwei Fig. gezeichnet (S. 355), der Wirkungsbereich bei der ersten ist ein Fünfseit, das aus einem Rechteck und einem gleichschenkligen Dreieck besteht (Fig. 1a); der Bereich der zweiten ein gleichschenkliges Trapez, dessen Schenkel gleich der größeren Grundlinie ist. Es handelt sich hier um die beiden Stammgebiete von  $C_2^{\text{III}}$ , die grundverschieden sind, wenn sie sich auch aus demselben Sechseit mit zwei gleichen und parallelen Seiten, dem Stammgebiet von  $C_2^{\text{I}}$ , als Sondergebiete ableiten lassen. Es soll daher die in Fig. 1b abgebildete Kreispackung die vorläufige Bezeichnung  $3N_{14}$  erhalten.

Der Wirkungsbereich in Fig. 2a besteht aus einem Rechteck mit zwei an Parallelseiten angesetzten Dreiecken, von denen eines gleich-

1) Z. Kristallogr. 76 (1930) 277.

2) Z. Kristallogr. 70 (1926) 353.

schenklig ist; auch dieses Gebiet ist eine Sonderform des Stammgebiets von  $C_2^I$ . Dagegen der Wirkungsbereich in Fig. 2b ist ein Sechseck mit zwei Paaren von gleitspiegelbildlich gleichen Seiten, eines der fünf Grund-

gebiete<sup>1)</sup>, aus denen alle anderen Gebiete durch besondere Annahmen folgen. Die Winkel zwischen den gemeinschaftlichen Zentralen sind

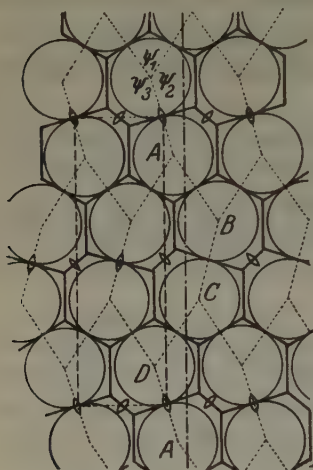


Fig. 2a.  $3N_2$  von Niggli.

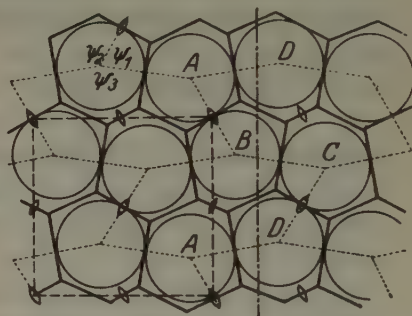


Fig. 2b.  $3N_{15}$  von Haag.

$\psi_1 < \psi_2 < \psi_3$ . In Fig. 2a liegt der Spurpunkt einer zweizähligen Achse auf dem gemeinschaftlichen Schenkel von  $\psi_2$  und  $\psi_3$ , bei Fig. 2b auf  $\psi_1$  und  $\psi_2$ . Demnach erscheint es hinreichend begründet, daß für die Kreispackung der Fig. 2b die vorläufige Bezeichnung  $3N_{15}$  vorgeschlagen wird. Es gibt also 33 Kreispackungen, die sich auf elf Symmetrieklassen verteilen<sup>2)</sup>.

1) Z. Kristallogr. 58 (1923) 488. 2) a. a. O. S. 365.

Eingegangen, den 21. November 1936.

# The Pyroelectric Behaviour of Picric Acid Crystals.

By Gilbert Greenwood (London).

Of recent years a peculiar and unsatisfactory position has arisen concerning our knowledge of the electrical properties of picric acid crystals. Owing to early work by L. Brugnatelli<sup>1)</sup> these crystals are often quoted as an example to illustrate pyroelectric behaviour; they were regarded as belonging to the orthorhombic didigonal class  $C_{2v}$  and morphological evidence to this effect has been brought forward by O. Lehmann<sup>2)</sup>, E. A. Wülfing<sup>3)</sup>, and G. Fels<sup>4)</sup>, who have described crystals of distinctly polar character.

The theoretical investigations of pyroelectricity and piezoelectricity have been carried out by W. Voigt and his school, and a convenient and exhaustive account of the subject is to be found in his "Lehrbuch der Kristalloptik"<sup>5)</sup>. He has shown that all the crystal classes, in which pyroelectric behaviour may occur, are also classes in which piezoelectric behaviour may occur; this latter group, however, is a larger group than the group of pyroelectric classes. As a result of this theoretical work it is to be expected that picric acid crystals would give a piezoelectric effect.

In order to test this conclusion an experiment was made by G. Greenwood and D. Tombouljian<sup>6)</sup>, who failed to find the sought for effect. This negative result was confirmed by A. Hettich and H. Steinmetz<sup>7)</sup>. Since this disconcerting result might be due to the weakness of the effect, a further study was made by G. Greenwood<sup>8)</sup>, who took great pains to construct a very sensitive apparatus for the detection of piezoelectricity. Again a negative result was obtained. At this stage it appeared desirable to re-examine the occurrence of the pyroelectric phenomenon in picric acid crystals. The experiments described in this paper were carried out to re-examine the pyroelectric behaviour of the crystals.

## Preparation of the Crystals.

Picric acid, as usually crystallised from ether, forms very small crystals. In order to carry out satisfactory pyroelectric experiments, crystals large enough to yield slabs ground with faces perpendicular to the  $c$ -axis were required. It was found possible to obtain large crystals of about 1 cm.

1) Z. Kristallogr. 24 (1895) 274.

2) Z. Kristallogr. 6 (1862) 48.

3) Z. Kristallogr. 25 (1896) 454.

4) Z. Kristallogr. 32 (1900) 359.

5) Leipzig 1910.

6) Z. Kristallogr. 81 (1932) 30.

7) Z. Physik 76 (1932) 688.

8) Z. Kristallogr. 91 (A) (1935) 235.



in size, tabular in shape (parallel to the  $b$ -face), by extremely slow crystallisation from alcohol. The solution of picric acid in alcohol was placed in a glass-stoppered bottle and slow evaporation of the alcohol allowed to take place through the slight spaces between the bottle neck and the stopper. After crystallisation lasting about six months the necessary crystals were obtained.

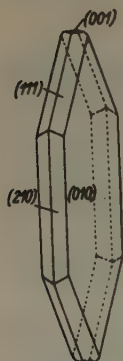


Fig. 1.

It is interesting to note that these crystals did not show hemihedral face development, but were morphologically holohedral. They exhibited the forms  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{210\}$  and  $\{111\}$  and are illustrated in Fig. 1.

The required slabs were obtained by grinding away the upper and lower ends of the crystals to give plates parallel to  $\{001\}$ . The area of faces of the plates so produced was about 30 sq. mm.

### Examination for Pyroelectricity.

#### Electrometer Experiments.

A crystal holder was constructed from a base of insulating material — uralite — to which two parallel faced brass strips were fixed. The distance apart of these strips was equal to the thickness of the crystal slab which was to be tested. The slab could thus be held between these strips and any charges which might be formed led away by means of the strips and thick copper wires fastened to the far ends of them. This holder was fitted into an asbestos lined metal box, the lid of which had three openings, through which passed the two copper leads and a thermometer. The box was earthed in order to screen the crystal electrostatically from any external effects. The box was placed inside an electric furnace, which was covered externally by an asbestos coating. A preliminary experiment showed that a very gradual rise of temperature could be obtained inside the box by passing a small current through the windings of the electro-furnace; the temperature inside the box also appeared to be uniform. In the actual experiment the slab of crystal was fitted in its place and one electrode connected to earth. The other electrode was connected to a quadrant electrometer. This lead to the electrometer was screened by placing it inside an earthed metal tube.

Having no slab of crystal in the holder, that is the lead connected at one end to the electrometer and at the other to an electrode, a gradual drift of the electrometer needle in one direction was observed, when the furnace was turned on. This electrometer deflection, which seems to be

constant for each furnace temperature, is to be attributed to the Thomson Effect brought into being by a temperature gradient along the lead, one end of which is at the temperature of the furnace and the other at room temperature. The crystal was now fitted in its holder and the furnace raised to about the same temperature as used by L. Brugnatelli. If any charge be produced, its effect will be superimposed on that of the Thomson Effect and a greater or less electrometer deflection, depending on the sign and magnitude of this additional effect, will be obtained. If, in a second experiment, the crystal be reversed in its holder, the sign of the pyroelectric effect will be changed, whilst that of the Thomson Effect will be unchanged; thus if the pyroelectric effect be of appreciable magnitude, the electrometer deflection would be changed. A final experiment was made, having the picric acid crystal replaced by a non-pyroelectric material (a piece of glass); in this experiment only the Thomson Effect will be operative. Experiments under the four conditions (holder empty, picric acid in one position, picric acid in reversed position, and non-pyroelectric material) were repeated a number of times, but always with the furnace heated to the same temperature. The deflections obtained were not absolutely constant: they varied by about 1%, but the variations were quite random. They must therefore be attributed to slight variations in the experimental conditions and not to the existence of a pyroelectric effect in picric acid. These experiments, however, cannot be taken as conclusive proof of the non-existence of pyroelectricity in picric acid crystals, since it might indeed exist to an extent so small that its effect on the electrometer deflection would be undetectable.

#### Dusting Experiments.

Another test for pyroelectricity is the well-known experiment of Kundt, in which the electrified crystal is dusted with a mixture of red lead and sulphur sifted on to it from a muslin bag. The yellow sulphur collects on one charged end of the crystal and the red lead on the oppositely charged other end. To carry out this experiment the crystal was suspended from a silk thread and carefully heated up in the same furnace as was used in the previous experiment. When dusted with the mixture of red lead and sulphur there was no sign of any separation of the components of the mixture and thus no indication of any separation of charge.

#### Low Temperature Experiments.

The behaviour of a pyroelectric crystal when cooled by liquid air has been studied by M. E. Maurice<sup>1</sup>, who found that when tourmaline

was cooled in liquid air and then brought into the atmosphere needles of began to grow at the poles. This growth continued for about two ice minutes after which small ice particles were shot off from the crystal. Non-pyroelectric materials, if treated in the same way, first become coated with ice, then ice needles begin to develop about the sharp corners and edges of the crystal; ice-particles are never shot off.

When the picric acid crystal suspended from its silk thread was cooled in liquid air and brought into a moist atmosphere its behaviour was exactly that described by M. E. Maurice for a non-pyroelectric material.

Finally the crystal, after having been cooled in liquid air, was tested for a pyroelectric separation of charge by dusting it with Kundt's mixture of red lead and sulphur. Again it was impossible to detect the presence of any electric charges.

### Summary.

In view of the fact that piezoelectricity has not been detected in picric acid crystals — a substance long ago described as being pyroelectric — it was decided to re-investigate the pyroelectric behaviour of this material. Large size crystals were obtained by a somewhat tedious method of crystallisation. These crystals were found morphologically to be holohedral. Attempts were made to detect a pyroelectric separation of charge on changing the temperature of the crystals. The methods used were direct electrometric methods, Kundt's dusting method and observation of effects at low temperatures. Negative results were obtained. The position is thus analogous to that of its piezoelectric behaviour: the effects may exist but to an undetectably small extent.

---

1) Proc. Cambridge philos. Soc. **26** (1930) 491.

King's College, London, W.C. 2.

Received November 16, 1936.

---

# Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

## Mathematisches zur Theorie des Kristallformfaktors.

Von K.-H. Riewe in Berlin-Wilmersdorf.

Im vergangenen Jahr erschienen zwei Arbeiten über den Einfluß der äußeren Kristallbegrenzung auf die Interferenzerscheinungen an seinem Raumgitter. Die erste<sup>1)</sup> brachte die allgemeine Theorie, die zweite die zahlenmäßige Durchrechnung für ein reguläres Oktaeder als Kristallform. Es handelt sich dabei um die Ausführung des Integrals

$$E = 1/Z \cdot \iiint e^{2\pi i (\xi_1 A_1 + \xi_2 A_2 + \xi_3 A_3)} d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3,$$

das über den im makroskopischen Sinne vom Kristall eingenommenen Raum zu erstrecken ist. Dabei wurden (wie auch im folgenden) die Bezeichnungen jener beiden Arbeiten unverändert übernommen.

Ist der eingenommene Raum ein rechtwinkliges Parallelepiped, so laufen die Integrationsveränderlichen  $\xi_\alpha$  unabhängig voneinander zwischen den Grenzen  $\pm M_\alpha$ , und die Integration liefert unmittelbar:

$$E = \frac{8M_1 M_2 M_3}{Z} \cdot \frac{\sin 2\pi M_1 A_1}{2\pi M_1 A_1} \cdot \frac{\sin 2\pi M_2 A_2}{2\pi M_2 A_2} \cdot \frac{\sin 2\pi M_3 A_3}{2\pi M_3 A_3}. \quad (1)$$

Für jede andere, nicht-parallelepipedische Kristallform ist diese Integration aber nicht mehr so auszuführen. Jedoch zeigen die beiden Arbeiten (siehe insbesondere die Gleichung (5) der zweiten), daß man immer, wenn die Umgrenzung aus ebenen Stücken besteht, das obige Integral als Summe von Ausdrücken berechnen kann, von denen jeder sich auf eine der (geradlinigen) Kanten bezieht. Diese Aussage gilt natürlich auch für unser Parallelepiped. Die Summe sieht jedoch dem in (1) gegebenen Werte so wenig ähnlich, daß es vielleicht von Interesse ist, die Identität beider Ausdrücke unmittelbar zu zeigen.

Da das betrachtete Parallelepiped ein Symmetriezentrum besitzt, gehen wir an Stelle von Gleichung (5) der zweiten Arbeit von der Gleichung (5') aus, welche die Beiträge zweier durch Inversion auseinander hervorgehender Kanten (eines Kantenpaares) zusammenfaßt. Sie lautet:

$$E'_{FL} = -\frac{L}{2\pi^2 Z \xi^2} \cdot \frac{\eta_n \cdot \eta_v}{\eta_t^2} \cdot \cos 2\pi (\Re \eta) \frac{\sin \pi L \eta_s}{\pi L \eta_s}. \quad (2)$$

Für die Fläche 100 und ihre Kante 001 haben wir

$$\eta_n = -A_1; \quad \eta_v = -A_2; \quad \eta_s = +A_3; \quad \eta_t^2 = \eta_v^2 + \eta_s^2 \\ \Re = \Re_1 + \Re_2; \quad \Im = 2M_3$$

Für dies Kantenpaar ist also nach Gleichung (2):

$$E'_{FL} = \frac{-2M_3}{2\pi^2 Z \eta^2} \cdot \frac{A_1 \cdot A_2}{A_1^2 + A_2^2} \cdot \cos 2\pi (M_1 A_1 + M_2 A_2) \cdot \frac{\sin 2\pi M_3 A_3}{2\pi M_3 A_3}. \quad (3)$$

Die Summierung über alle acht zu 001 parallelen Kantenpaare (jede Kante

1) M. v. Laue, Ann. Physik 26 (1936) 55; M. v. Laue u. K.-H. Riewe, Z. Kristallogr. 95 (1936) 408.



als Begrenzung jeder der beiden in ihr sich schneidenden Begrenzungsebenen) ergibt dann nach Auflösen der Summen- bzw. Differenzencosinus:

$$\sum_{(001)} E'_{FL} = \frac{1}{\pi^3 Z} \cdot \sin 2\pi M_1 A_1 \cdot \sin 2\pi M_2 A_2 \cdot \sin 2\pi M_3 A_3 \cdot \left[ \frac{A_1 \cdot A_2}{\eta^3 \cdot A_3} \cdot \left( \frac{1}{A_1^2 + A_2^2} + \frac{1}{A_1^2 + A_3^2} \right) \right] \quad (4)$$

Für die beiden anderen, zu den Richtungen 100 und 010 parallelen Kanten- gruppen erhält man analoge Ausdrücke. Dabei lauten die entsprechenden eckigen Klammern:

$$\begin{aligned} [\dots]_{(100)} &= \frac{A_2 A_3}{\eta^3 A_1} \left( \frac{1}{A_1^2 + A_2^2} + \frac{1}{A_1^2 + A_3^2} \right) \\ [\dots]_{(010)} &= \frac{A_1 A_3}{\eta^3 A_2} \left( \frac{1}{A_1^2 + A_2^2} + \frac{1}{A_2^2 + A_3^2} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

Alle drei lassen sich auf den gemeinsamen Nenner

$$n = \eta^3 \cdot A_1 A_2 A_3 \cdot (A_1^2 + A_2^2)(A_1^2 + A_3^2)(A_2^2 + A_3^2)$$

bringen. Die entsprechenden Zähler sind dann

$$\begin{aligned} \zeta_{(100)} &= A_2^2 A_3^2 [(A_1^2 + A_2^2)(A_2^2 + A_3^2) + (A_1^2 + A_2^2)(A_2^2 + A_3^2)] \\ \zeta_{(010)} &= A_1^2 A_3^2 [(A_1^2 + A_2^2)(A_2^2 + A_3^2) + (A_1^2 + A_2^2)(A_1^2 + A_3^2)] \\ \zeta_{(001)} &= A_1^2 A_2^2 [(A_1^2 + A_2^2)(A_2^2 + A_3^2) + (A_1^2 + A_2^2)(A_1^2 + A_3^2)] \end{aligned} \quad (6)$$

Diese drei Zähler sind zu addieren. Wir erhalten:

$$\begin{aligned} \zeta_{(100)} + \zeta_{(010)} + \zeta_{(001)} &= (A_1^2 + A_2^2 + A_3^2)(A_1^2 + A_2^2)(A_1^2 + A_3^2)(A_2^2 + A_3^2) = \\ &= \eta^3 (A_1^2 + A_2^2)(A_1^2 + A_3^2)(A_2^2 + A_3^2) \end{aligned}$$

und also

$$\frac{\zeta_{(100)} + \zeta_{(010)} + \zeta_{(001)}}{n} = \frac{1}{A_1 A_2 A_3}.$$

Und endlich ergibt sich für die Summe über alle Kanten des Parallelepipeds:

$$\begin{aligned} E &= \sum_{(100)} E'_{FL} + \sum_{(010)} E'_{FL} + \sum_{(001)} E'_{FL} \\ &= \frac{1}{\pi^3 \cdot Z} \cdot \sin 2\pi M_1 A_1 \cdot \sin 2\pi M_2 A_2 \cdot \sin 2\pi M_3 A_3 \cdot \frac{\zeta_{(100)} + \zeta_{(010)} + \zeta_{(001)}}{n} \\ &= \frac{1}{\pi^3 A_1 A_2 A_3 \cdot Z} \cdot \sin 2\pi M_1 A_1 \cdot \sin 2\pi M_2 A_2 \cdot \sin 2\pi M_3 A_3 \\ &= \frac{8 M_1 M_2 M_3}{Z} \cdot \frac{\sin 2\pi M_1 A_1}{2\pi M_1 A_1} \cdot \frac{\sin 2\pi M_2 A_2}{2\pi M_2 A_2} \cdot \frac{\sin 2\pi M_3 A_3}{2\pi M_3 A_3} \end{aligned} \quad (7)$$

was zu zeigen war. —

An dieser Stelle möchte ich auch Herrn Prof. Dr. M. v. Laue für die Anregung zu dieser kleinen Studie danken.

Eingegangen, den 8. Dezember 1936.

## Bücherbesprechungen.

Kathleen Lonsdale, *Simplified Structure Factor and Electron Density Formulae for the 230 Space Groups of Mathematical Crystallography*. London 1936, G. Bell & Sons Ltd. 181 Seiten  $21 \times 28$  cm. Preis 10 sh.

Die Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen (Verlag Gebr. Bornträger) führen in ihrem Hauptteil, neben der eingehenden Schilderung der einzelnen Raumgruppen in geometrischer Hinsicht, die Strukturfaktoren für die allgemeine Punktlage an, Real- und Imaginärteil getrennt. Aus diesen Angaben lassen sich die Spezialisierungen des Strukturfaktors für einzelne Gruppen von Ebenen gewinnen, so daß von einer Aufnahme der spezialisierten Formeln, die das Werk über Gebühr beschwert hätten, abgesehen wurde.

Die Bearbeiterin der Strukturfaktoren in den Intern. Tabellen, Mrs. Lonsdale, hat in einem eignen Tabellenwerk die spezialisierten Formeln nach gewissen Umformungen zusammengestellt. Ihr Ziel ist, für die Bedürfnisse der praktischen Ausführung der Fourieranalysen eine nicht immer ganz mühelose Vorbereitung vorwegzunehmen, die der eigentlichen numerischen Rechnung vorangehen muß, um diese zweckmäßig anzulegen. Die Verfasserin betont im Vorwort, wie unerläßlich es ist, daß der Rechner die allgemeine Grundlage der Strukturanalyse beherrscht, um die von ihr vorgeschlagene Rechnungsform richtig anwenden zu können. In Zweifelsfällen wird der Benutzer sich die von Mrs. Lonsdale vorgeschlagene Form aus dem allgemeinen Ausdruck — wie er von ihr aus den Intern. Tabellen wiederholt wird — nochmals ableiten müssen. Dabei bleiben als Vorteile der neuen Tabellen die Kontrolle, die sie bieten, und die Auswahl einer nach der umfassenden Erfahrung der Verfasserin besonders zweckmäßigen Form der Ausdrücke für die numerische Rechnung.

In den Tabellen wird die Fourierreihe in allen Fällen in der Form angesetzt:

$$\varrho(x, y, z) = 1/v \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} |F(hkl)| \cos \{2\pi(hx/a + ky/b + lz/c - \alpha(hkl))\}$$

mit

$$F(h, k, l) = A' + iB', \quad \alpha = \arctg B'/A'.$$

Die Beziehungen zwischen den  $F$ - und  $\alpha$ -Werten in verschiedenen Oktanten des Summationsraumes gestatten die Summation auf einen Teilraum zu beschränken (unter Beachtung der dabei auftretenden Zahlenfaktoren für die Grenzen des Summationsgebietes!).

Ein Beispiel der Angaben für eine Raumgruppe, in der nicht allzuvielle Sonderfälle unterschieden werden müssen, wird am kürzesten den Inhalt schildern (S. 55):

$$D_{2d}^1 - P\bar{4}2m$$

$$xyz; x\bar{y}\bar{z}; \bar{x}y\bar{z}; \bar{x}\bar{y}z; \quad yxz; y\bar{x}\bar{z}; \bar{y}x\bar{z}; \bar{y}\bar{x}z;$$

$$A = 4 \cos 2\pi lz \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky + \cos 2\pi kx \cos 2\pi hy$$

$$B = -4 \sin 2\pi lz \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky + \sin 2\pi kx \sin 2\pi hy.$$

(Bis hierher finden sich die Angaben in den Intern. Tabellen.)

$B = 0$  wenn  $h = 0$  oder  $k = 0$  oder  $l = 0$ .

$$\begin{aligned} |F(hkl)| &= |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})| = |F(\bar{h}kl)| = |F(h\bar{k}l)| = |F(hk\bar{l})| \\ \alpha(hkl) &= -\alpha(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = -\alpha(\bar{h}kl) = -\alpha(h\bar{k}l) = -\alpha(hk\bar{l}) \end{aligned}$$

---

$h = k$	$A = 8 \cos 2\pi h x \cos 2\pi k y \cos 2\pi l z$ $B = -8 \sin 2\pi h x \sin 2\pi k y \sin 2\pi l z$
$h = -k$	$A = 8 \cos 2\pi h x \cos 2\pi k y \cos 2\pi l z$ $B = 8 \sin 2\pi h x \sin 2\pi k y \sin 2\pi l z$

---

$$\varrho(xyz) = 8/V \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum \sum |F(hkl)| \{ \cos 2\pi h x/a \cos 2\pi k y/b \cos 2\pi l z/c \cos \alpha(hkl) - \\ - \sin 2\pi h x/a \sin 2\pi k y/b \sin 2\pi l z/c \sin \alpha(hkl) \}$$


---

Auf Auslöschungen ist weder bei den allgemeinen noch bei den speziellen Punktlagen aufmerksam gemacht; diese Angaben finden sich in den Intern. Tabellen.

Für 24 Raumgruppen, in denen abweichend von der Regel in den Intern. Tabellen der Ursprung nicht in ein Symmetriezentrum gelegt wurde, sind in einem Anhang die Strukturfaktoren für eine solche Ursprungslage angegeben.

Das Werk ist durch ein direktes Verfahren nach dem (sehr deutlichen) Manuskript reproduziert, wodurch eigentliche Druckfehler vermieden und die Kosten wesentlich herabgesetzt wurden.

Ewald.

# Über die chemische Zusammensetzung der Alkaliglimmer.

Von Paul Niggli in Zürich.

J. Holzner hat in einer Arbeit »Über den »anormalen« Bau der Biotite« in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> auf Grund von Analysenberechnungen den Biotiten einen Aufbau aus abwechselnden molekularen Schichten vom Idealmuskowit- und Idealbiotittypus zugeschrieben, wobei das Verhältnis selten über  $2B : 1M$  hinausgehen soll. Für die zweiten Teile der in Druck befindlichen Bücher »Das Magma und seine Produkte« und »Die Gesteinsmetamorphose« hat der Verfasser dieser Notiz schon seit Jahren mit seinen Mitarbeitern<sup>2)</sup> alle neueren Analysen gesteinsbildender Mineralien gesammelt und nach modernen Gesichtspunkten umgerechnet. Die Tabellen und graphischen Darstellungen über Glimmer umfassen beispielsweise über 200 neuere, scheinbar gute Analysen. Da die Ergebnisse dieser Aufsammlungen in einem teilweisen Widerspruch zu den Schlußfolgerungen Holzners stehen, während sie andere Aussagen des gleichen Autors bekräftigen, sei in Kürze der beabsichtigten Darstellung in den Buchausgaben etwas vorgegriffen.

Die Schwierigkeit der Analysendeutung ohne gleichzeitige Bestimmung der Größe der Elementarzelle darf als bekannt vorausgesetzt werden. Wenn man Variationsbreiten im Chemismus bestimmen will, sollte man eigentlich nichts willkürlich als konstant voraussetzen. Vergleichend berechnen kann man jedoch nur nach einem Schema, also unter Voraussetzung der Gültigkeit gewisser Annahmen. Holzner hat die »entwässerte Glimmerformel« zur Grundlage genommen, d. h. er hat angenommen, daß der Ersatz  $OH$  durch  $O$  vernachlässigt werden dürfe und daß jeder Glimmer vor der Entwässerung die gleiche Anzahl Sauerstoffatome ohne  $H_2O$  besitze. Wir wollen seine Formeln vervierfachen, dann würden die nicht entwässerten Glimmer (abgesehen von  $F$ ) durch  $44O + 4H_2O$  als Grundbasis gekennzeichnet sein. Die großen Fehlbeträge an  $H_2O$  werden als sekundär angesehen, daher wird  $H_2O$  überhaupt nicht berücksichtigt.

Ursprünglich war auch bei den Zusammenstellungen des Verfassers so vorgegangen worden; es ergaben sich hierbei jedoch gewisse Merk-

1) Holzner, J., Z. Kristallogr. 95 (1936) 435. Dort auch weitere Literatur.

2) z. B. Fr. Tschulok, J. Studer, A. Stutz.



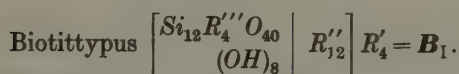
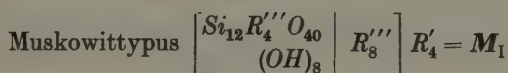
würdigkeiten, die eine erneute Umrechnung notwendig machten, wobei zunächst die Summe  $O$ ,  $OH$ ,  $F$  als konstant = 48 angenommen wurde ( $OH$  natürlich nur aus nicht hygroskopischem Wasser gebildet). Der Vergleich der Holznerschen mit unseren Tabellen gestattet nun zu erkennen, ob bestimmte Relationen nur von diesen zwei verschiedenen Berechnungsmethoden abhängen, oder ob sie darüber hinaus selbständige Bedeutung besitzen.

Zunächst bestätigen beide Berechnungsverfahren die alte, wohl-bekannte Tatsache, daß drei Gruppen der Alkaliglimmer unterschieden werden können: die Muskowitgruppe, die Lithionglimmergruppe und die Biotitgruppe, und daß zum mindesten aus den bis heute bekannten Vorkommen in der Natur von einem kontinuierlichen Übergang dieser Gruppen ineinander nicht gesprochen werden kann. Sie sind relativ gut gegeneinander abgegrenzt, eigentliche Zwischenglieder sind selten oder fehlen. (Entsprechend Holzners Schlußfolgerung.)

Betrachten wir zunächst das Verhältnis Biotit (im weitesten Sinne) zu Muskowit (im weitesten Sinne). Schon bei der Betrachtung der Holznerschen Tabellen fällt etwas auf, was von Holzner nicht als wesentlich erachtet wird, jedoch vielleicht das typische Merkmal der verschiedenen Variationsbreite beider Gruppen darstellt. Beim Typus Muskowit ist  $Si + Ti$  fast durchweg über 3 ansteigend bis auf 3,5 (vervieracht also variierend von 12 bis 14). Beim Phlogopit und Biotit im engeren Sinne ist  $Si + Ti$  fast durchweg unter 3, es sinkt bis auf 2,62 (es liegt somit vervieracht in der Hauptsache zwischen 12 und 10,5). Daraus scheint schon zwingend hervorzugehen, daß die Variabilität im Chemsismus der Biotite nicht durch Schichtabwechslung mit Muskowiteinheiten erklärt werden kann. Holzner hat  $Ti$  zu  $Si$  gerechnet; strukturell erscheint das unzuweckmäßig zu sein. Tun wir es nicht, betrachten wir nur  $Si$  für sich, so werden die Unterschiede noch bedeutender, da ganz allgemein die Mineralien des Biotittypus titanreicher sind.

So haben denn auch unsere Berechnungen ergeben (auf 48  $O$ ,  $OH$ ,  $F$ ), daß beim Muskowittypus  $Si$  meist um 12 (11,8—12,5) liegt und daß der Wert gelegentlich bis über 13,5 ansteigen kann. Beim Biotittypus (einschl. Phlogopit, Manganophyll usw.) ist ein Wert um 12 (d. h. 11,8—12,1) selten und nur in Beispielen verwirklicht, die außerhalb der Silikatanionenschicht fast ausschließlich zwei- und einwertige Elemente besitzen. Weitaus am häufigsten sind Werte von  $Si$  zwischen 10,5 und 11,5, zur Seltenheit geht  $Si$  bis unter 10 herunter. Bekanntlich verlangen die Glimmerformeln auf 48 ( $O + OH + F$ ) 16  $B^{IV}$  bzw. nach Holzners Symbolisierung 16  $Z$  (Viererkkoordinationszentren). Es sind

somit im Muskowittypus im allgemeinen  $\leq$  als  $\frac{1}{4}$  der  $B^{IV}$  durch  $Al$  usw. ersetzt, im Biotittypus sind  $\geq \frac{1}{4}$  der  $B^{IV}$  nicht  $Si$ . Das zeigt die Divergenz der Abweichungen von den Idealformeln, woraus bereits hervorgeht, daß im allgemeinen eigentliche Mittelglieder nicht auftreten können und daß eine Berechnung von Biotitvarianten auf der Basis einer Mischung von Idealmuskowiteinheiten und Idealbiotiteinheiten schlechte Angleichung ergeben muß. Es läßt sich die vorhandene Eigentümlichkeit aber sofort auf Grund der Annahme eines gekoppelten Atomersatzes ohne wesentliche Änderung der jeweiligen Atomzahlen verstehen. Die Idealformeln lauten nach unserer Schreibweise:



Man hat nun den teilweisen Ersatz des  $R'''$  durch  $R''$  als eine Annäherung des Muskowittypus an den Biotittypus, den teilweisen Ersatz des  $R''$  durch  $R'''$  als eine Annäherung des Biotittypus an den Muskowittypus angesehen. Das hat natürlich nur dann seine Berechtigung, wenn gleichzeitig für  $B^{VI}$  (Sechserkoordinationszentren  $Y$  genannt von Holzner) entsprechende Zwischenwerte von 8 bis 12 erreicht werden.

Rechnet man  $Na$  und das spärliche  $Ca$  ganz zu  $A$  (also zu dem normalerweise durch  $K$  repräsentierten  $R_4'$ ), was sicherlich nicht ganz richtig ist, und macht man  $B^{IV}$  zu 16, so bleiben im Muskowittypus nach unserem Berechnungsschema normalerweise für  $B^{VI}$  7,5 bis 8,5 Atome übrig. Das Mittel liegt etwas über 8. Größere Abweichungen als die genannten stehen fast durchweg mit anormalen  $A$ -Werten oder Zersetzungen in engster Beziehung. Beim Biotittypus sind Werte 13 bis 10,6 am häufigsten, das Mittel liegt zwischen 12 und 11. Werte um 10 oder über 13 lassen sich wenigstens teilweise als durch Besonderheiten (schlechte Wasserbestimmung, Zersetzung usw.) bedingt erkennen. Das von Holzner für viele Biotite als charakteristisch bezeichnete Verhältnis  $2 B : 1 M$  würde  $B^{VI}$  10,67 verlangen, ein Wert, der bei Biotiten im engeren Sinne (ohne Phlogopite und Manganophylle, wo er überhaupt nicht auftritt) höchstens in 10% der Fälle angenähert erreicht wird. Es ist somit unbestreitbar, daß einem Ersatz  $2 R'''$  durch  $3 R''$ , sei er regellos oder schichtartig, nur akzessorische Bedeutung zukommt. Es gilt nicht nur, was Holzner sagt, daß Oktaedernetze mittlerer Belegungszahlen zwischen 8 und 12 nicht existieren, es sind im Muskowit-

und Biotittypus die wechselnden Verhältnisse  $R'' : R'$  wenigstens in den Hauptzügen verschieden zu deuten.

Nehmen wir einmal versuchsweise an, daß im Muskowittypus  $B^{VI}$  konstant = 8, im Biotittypus konstant = 12 bleibe. Dann ist (von  $Ti$  und  $Li$ , ebenso vom Ersatz des  $OH$  durch  $O$  abgesehen) die Substitution  $R''$  durch  $R'$  bzw.  $R'$  durch  $R''$  in  $B^{VI}$  nur in Koppelung mit Ersatz des  $Al$  durch  $Si$  bzw. des  $Si$  durch  $Al$  in  $B^{IV}$  denkbar. Wir bekämen beispielsweise als

$$\text{Ideal-Muskowit II-Formel: } \left[ \begin{array}{c|c} Si_{14} R_2'' O_{40} & R_3'' \\ (OH)_8 & R_2'' \end{array} \right] R_4', \text{ mit } B^{VI} = 8$$

als

$$\text{Ideal-Biotit II-Formel: } \left[ \begin{array}{c|c} Si_{10} R_6'' O_{40} & R_{10}'' \\ (OH)_8 & R_2'' \end{array} \right] R_4', \text{ mit } B^{VI} = 12.$$

Im ersteren Fall ist  $2(R'' R'')$  ersetzt durch  $2(Si'''' R')$ , im zweiten Falle ist  $2(Si'''' R')$  ersetzt durch  $2(R'' R'')$ .

Die Endglieder dieser gekoppelten Atomersatzreihe

$$\left[ \begin{array}{c|c} Si_{16} O_{40} & R_4'' \\ (OH)_8 & R_4'' \end{array} \right] R_4' \text{ und } \left[ \begin{array}{c|c} R_{16}'' O_{40} & R_{12}'' \\ (OH)_8 & R_{12}'' \end{array} \right] R_4'$$

sind noch nicht bekannt, zeigen jedoch deutlich, daß die Endglieder des Atomersatzes weder Ideal-Muskowit noch Ideal-Biotit sind.

Nun ergibt ein Überblick der tabellarischen Zusammenstellungen nach unserer Berechnung folgendes deutlich. Unter  $B^{VI}$  ist in den Muskowiten  $R'$  zumeist gleich oder weniger als  $\frac{1}{4}$  von  $B^{VI}$ , es genügt somit praktisch das Glied Muskowit II als Endglied anzunehmen; bei dem Biotittypus geht unter  $B^{VI}$   $R''$  nur ausnahmsweise über  $\frac{1}{4}$  des  $B^{VI}$  hinauf, bei vielen guten Analysen und bei allen Phlogopiten liegt es unter  $\frac{1}{8}$ . Letzterer Wert würde resultieren können, wenn die Biotitformel II Gültigkeit hat, zum  $\frac{1}{4}$ -Ersatz würde gehören:

$$\left[ \begin{array}{c|c} Si_9 R_7'' O_{40} & R_9'' \\ (OH)_8 & R_3'' \end{array} \right] R_4' = \text{Idealbiotit III, mit } B^{VI} = 12.$$

In ganz groben Zügen ist der von diesem gekoppelten Atomersatz verlangte Parallelismus vorhanden: Fast alle Muskowite, die in  $B^{IV}$  ein  $R''' < 3$  haben, besitzen unter  $B^{VI}$  ein  $R' > 1$  und umgekehrt. In der Biotitgruppe erkennt man zunächst, daß die Phlogopite, die wenig  $R''$  unter  $B^{VI}$  enthalten, im Mittel auch weniger  $R''$  unter  $B^{IV}$  aufweisen als Biotite und Lepidomelane im engeren Sinne. Selten steigt  $R''$  in  $B^{IV}$  über 5, bei den Biotiten und Lepidomelanen im engeren Sinne ist  $R''$  in  $B^{IV}$  oft um 5 und über 5 bis 6, wobei zugleich unter  $B^{VI}$  mehr als eine Einheit  $Al^{III}$  oder  $Fe^{III}$  auftreten. Allerdings gibt es nur eine generelle

Koinzidenz dieser Art, im einzelnen ist nicht völlige Proportionalität vorhanden. Auch wenn man die Fehlerquellen der chemischen Analyse und der Berechnungsart berücksichtigt, muß angenommen werden, daß noch andere Abweichungen sich bemerkbar machen. Das ist einmal mit Sicherheit der Fall beim Eintritt von  $Ti$  in die  $B^{VI}$ -Gruppe. Häufig beträgt  $Ti$  bei Biotiten zwischen 0,5 und 1, bezogen auf 48 ( $(O + OH + F)$ ). Zur Seltenheit kann es auf 2 ansteigen, und bei den Phlogopiten, die auch den Idealformeln von Biotit am nächsten kommen, ist  $Ti$  oft unter 0,5. Es ist bemerkenswert, daß höheres  $Ti$  oft mit niedrigem ( $OH$ ) verbunden ist, doch gilt keinesfalls das Umgekehrte. Immerhin darf man nicht von vornherein verneinen, daß bereits bei der Biotitbildung an Stelle von ( $OH$ ) bloß  $O$  treten kann. So ist beispielsweise die Möglichkeit eines Ersatzes  $Al(OH)$  durch  $TiO$  durchaus denkbar. Außerdem bleibt die Möglichkeit bestehen, daß einzelne  $B^{VI}$ -Koordinationszentren leer bleiben; dafür spricht, daß das Mittel der  $B^{VI}$  bei Biotit etwas unter 12 liegt. Umgekehrt kann bei Muskowit  $B^{VI}$  etwas über 8 steigen. Aber nach den vorhandenen Analysen scheint dies keinesfalls die Hauptvariation darzustellen. Weiterhin ist  $A$  häufig unter 4; ist es über 4, so wird wahrscheinlich, daß  $Na$  teilweise als  $B^{VI}$  auftritt, wobei wieder an Koppe-lungen wie  $TiNa$  gegen  $AlMg$  usw. gedacht werden kann. Unzweifel-haft gibt es auch Fälle, wo  $H_2O$  molekulartig zwischen die Schichten eingelagert wird oder wo ( $OH$ ) nicht in der Achtzahl vorhanden zu sein braucht. Die Mannigfaltigkeit ist daher eine recht große. Sie läßt sich nicht auf die als wesentlich erachtete Formulierung Holzners bringen, ja vieles spricht dafür, daß die Beziehungen  $AlAl \rightarrow SiMg$  und Ersatz von  $MgOH$  bzw.  $MgF$  durch  $AlO$  wichtiger sind als ein Ersatz  $Al_2$  durch  $Mg_3$ .

Es seien zur Illustration einige Formulierungen mitgeteilt, die nur idealisierte Einzelglieder aus der Gesamtvariation darstellen, jedoch bereits wesentliche Züge der vermuteten Abweichungen darstellen.

### 1. Biotitgruppe.

Idealbiotit I  
(vorwiegend Phlogopit)  $\left[ \begin{array}{c} Si_{12}R_4'''O_{40} \\ (F, OH)_8 \end{array} \right] R_{12}'' R_4'$ . Hierbei  $B^{VI} = 12$   
mit  $R''$  fast ausschließlich  $Al$ , mit  $R'$  zu 11 bis 12 Einheiten  
 $Mg$  und mit  $R'$  etwa 3,3  $K$  0,7  $Na$

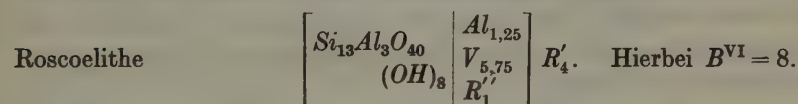
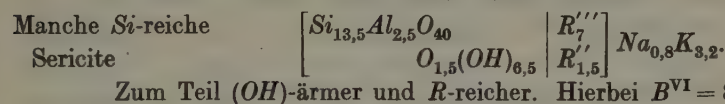
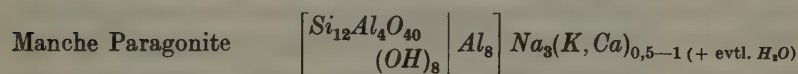
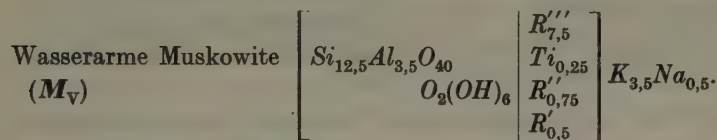
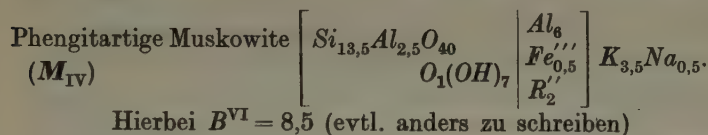
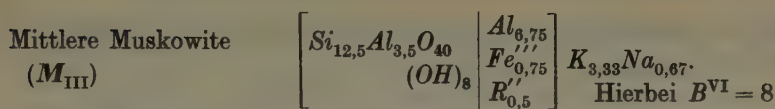
Idealbiotit II (selten ver-wirklicht, einzelne Lepi-domelane usw.)  $\left[ \begin{array}{c} Si_{10}R_6'''O_{40} \\ (F, OH)_8 \end{array} \right] \begin{array}{c} R_2''' \\ R_{10}'' \end{array} R_4'$ . Hierbei  $B^{VI} = 12$   
mit  $R_6'''$  weit vorwiegend  $Al$ ,  $R_2'''$  eher vorwiegend  $Fe'''$ ,  $R'$   
teils  $Fe$ -, teils  $Mg$ -Vormacht



Idealbiotit III als hypothetisches Endglied	$\left[ \begin{array}{c c} Si_9 R_7''' O_{40} & R_3''' \\ (OH)_8 & R_9'' \end{array} \right]$	$R_4'$ . Hierbei $B^{VI} = 12$
Manche Biotite saurer Tiefengesteine ( $B_{IV}$ )	$\left[ \begin{array}{c c} Si_{11} Al_5 O_{40} & Al_{0,5} Fe_{0,5}''' \\ (OH)_8 & Ti_{0,75} \\ & R_{9,5}' \end{array} \right]$	$K_{3,5} Na_{0,5}$ . Hierbei $B^{VI} = 11,25$
Wasserarme Phlogopite ( $B_V$ )	$\left[ \begin{array}{c c} Si_{11} Al_5 O_{40} & R_1''' \\ & Ti_{0,25}' \\ & R_{11,25}' \end{array} \right]$	$K_4 Na_{0,5}$ .
Hierbei $B^{VI} = 13$ (mit $0,5 Na$ ), also evtl. anders zu schreiben		
Manche Biotite basischer Eruptivgesteine	$\left[ \begin{array}{c c} Si_{11,5} Al_{4,5} O_{40} & R_{1,5}''' \\ & Ti_{0,9}' \\ & R_{9,6}' \end{array} \right]$	$K_{3,5} Na_{0,2}$ .
Hierbei $B^{VI} = 12$ , $A$ oft $< 4$		
Manche Lepidomelane	$\left[ \begin{array}{c c} Si_{11,5} Al_{4,5} O_{40} & Fe_{1,5}''' \\ (OH)_8 & Ti_{0,5}' \\ & Fe_6 \\ & Mg_3 \end{array} \right]$	$K_{3,25} Na_{0,75}$ . Hierbei $B^{VI} = 11$
Manche Titanbiotite	$\left[ \begin{array}{c c} Si_{10,5} Al_{5,5} O_{40} & Fe_{0,5}''' \\ & Ti_2 \\ & Fe_{2,7}' \\ & Mg_{6,8}' \end{array} \right]$	$K_{3,5} Na_{0,5}$ . Hierbei $B^{VI} = 12$
Häufige Biotite verschiedener Gesteine	$\left[ \begin{array}{c c} Si_{11,25} Al_{4,75} O_{40} & R_{1,8}''' \\ & R_{9,1}' \\ & R_{0,5}''' \\ & (OH)_{7,15} \end{array} \right]$	$R_4'$ . Hierbei $B^{VI} = 11,4$
Manche wasserarme Biotite verschiedener Gesteine ( $B_{VI}$ )	$\left[ \begin{array}{c c} Si_{11,5} Al_{4,5} O_{40} & R_2''' \\ & Ti_{0,25}' \\ & R_{9,5}' \\ & R_{0,5}' \end{array} \right]$	$K_{3,5} Na_{0,5}$ .
Hierbei $B^{VI} = 12,25$ , also evtl. anders zu schreiben, so daß $B^{VI} = 12$ würde		
Manche Manganophylle	$\left[ \begin{array}{c c} Si_{10,5} R_{5,5}''' O_{40} & Mg_{10,5}' \\ (OH)_8 & Mn_{1,5}' \end{array} \right]$	$K_{3,33} Na_{0,67}$ . Hierbei $B^{VI} = 12$

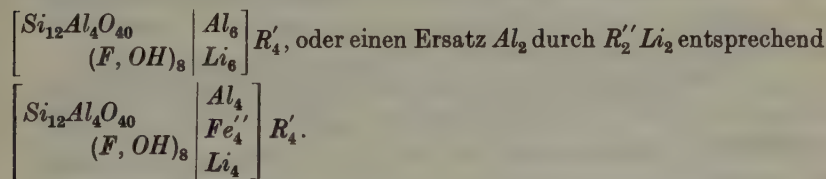
## II. Muskowitgruppe.

Idealmuskowit I	$\left[ \begin{array}{c c} Si_{12} Al_4 O_{40} & Al_8 \\ (OH)_8 & \end{array} \right]$	$K_4$ . Hierbei $B^{VI} = 8$
Idealmuskowit II	$\left[ \begin{array}{c c} Si_{14} Al_2 O_{40} & R_6''' \\ (OH)_8 & R_2'' \end{array} \right]$	$R_4'$ . Hierbei $B^{VI} = 8$

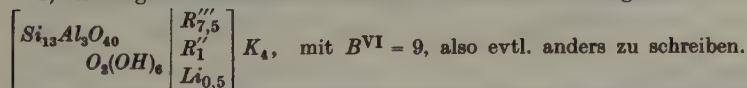


Dazu kämen noch viele Nebenvariationen<sup>1)</sup>; nicht besonders erwähnt zu werden braucht der stets mögliche Ersatz  $OH$  durch  $F$ .

Das Wesentliche der  $Li$ -Glimmergruppe ist der Eintritt von  $Li$  (meist begleitet von etwas  $Na$ ) in die  $B^{VI}$ -Gruppe. Ausgehend vom Muskowittypus könnte man denken an einen Ersatz  $Al_2$  durch  $Li_6$ , was zur Formel führen würde:



1) Ein Pegmatitmuskowit läßt sich z. B. berechnen auf ungefähr:



Ein anderer, sehr tonereicher Muskowit gibt über  $9,5 B^{VI}$ , allein bei verschwindend kleinem  $R''$ -Gehalt, so daß er kein Zwischenglied gegen Biotit hin darstellt. Die Analyse darf zudem mit Fragezeichen versehen werden.

Ausgehend vom Biotittypus müßte der Ersatz gekoppelt sein,  $AlMg$  würde durch  $SiLi$  ersetzt oder  $Mg_2$  durch  $AlLi$ .

Holzner schreibt die Idealformel von Lepidolith wie folgt:

$$\left[ \begin{array}{c|c} Si_{12}Al_4O_{40} & Al_6 \\ (F, OH)_8 & (Li, Na)_6 \end{array} \right] K_4. \quad \begin{array}{l} \text{(Im folgenden } L_I \text{ genannt.)} \\ \text{Hierbei } B^{VI} = 12 \end{array}$$

die von Zinnwaldit

$$\left[ \begin{array}{c|c} Si_{12}Al_4O_{40} & Al_4 \\ (F, OH)_8 & Fe''_4 \\ & (Li, Na)_4 \end{array} \right] K_4. \quad \begin{array}{l} \text{(Im folgenden } Z_I \text{ genannt.)} \\ \text{Hierbei } B^{VI} = 12. \end{array}$$

Deutlich geht indessen bereits aus seiner Darstellung hervor, daß  $Si$  meist wesentlich über 12, d. h. bis 13,5 und darüber ist.

Nach unseren Berechnungen hat sich ergeben, daß für Lepidolith  $Si$  meist zwischen 14,8 und 12,5 liegt, am häufigsten um 13,5—13. Die Summe von  $B^{VI}$  ist vorwiegend zwischen 11 und 12, meist nahezu 12, wenn  $Na$  teilweise zu  $B^{VI}$  gerechnet wird. In  $B^{VI}$  ist  $R''$  vorwiegend um 5—6 gelegen,  $R'$  mit  $Mn$  ist oft um 0,5,  $Li$  liegt fast durchweg über 5, mit einem Teil von  $Na$  zusammen werden Werte von 6 und mehr nicht selten erreicht. Man kann also angenähert die Idealformel zur Grundlage nehmen, muß jedoch die charakteristische  $Si$ -Vormacht mitberücksichtigen. Gehen wir von

Idealformel I  $\left[ \begin{array}{c|c} Si_{12}Al_4O_{40} & R''_6 \\ (F, OH)_8 & Li_6 \end{array} \right] K_4$  aus, so kann unter anderem  $Si$

auf Kosten von  $Al$  in  $B^{IV}$  ansteigen.

- a) beim Ersatz  $AlR''$  durch  $SiR'$  bzw.  $Al_2R''$  durch  $Si_2Li$ ,
- b) beim Ersatz  $AlLi$  durch  $Si$ , d. h.  $B^{VI}$ -Plätze bleiben unbesetzt,
- c) beim Ersatz  $AlF$  durch  $SiO$ , d. h.  $(OH, F)$  wird  $< 8$ .

Als Idealformel Lepidolith II wollen wir bezeichnen:

$$\left[ \begin{array}{c|c} Si_{14}Al_2O_{40} & R''_5 \\ (F, OH)_8 & (Li, Na)_7 \end{array} \right] K_4 \quad \begin{array}{l} \text{(Ersatz nach Schema } a_2, \\ \text{mit } B^{VI} = 12) \end{array}$$

Lepidolith III wäre:

$$\left[ \begin{array}{c|c} Si_{13}Al_3O_{40} & R''_5 \\ (F, OH)_8 & R''_1 \\ & (Li, Na)_6 \end{array} \right] K_4 \quad \begin{array}{l} \text{(Ersatz nach Schema } a_1, \\ \text{mit } B^{VI} = 12) \end{array}$$

Lepidolith IV ist:

$$\left[ \begin{array}{c|c} Si_{13}Al_3O_{40} & R''_6 \\ O_1(F, OH)_7 & Li_6 \end{array} \right] K_4 \quad \begin{array}{l} \text{(Ersatz nach Schema } c, \\ \text{mit } B^{VI} = 12). \end{array}$$

Ein Hauptteil der Variation der Lepidolithe wird dadurch verständlich; in  $R''$  ist  $Fe'''$  immer ganz untergeordnet. (Bezeichnungen:  $L_I$ ,  $L_{II}$ ,  $L_{III}$ ,  $L_{IV}$ .)

Auch die Zinnwaldite zeigen häufig  $Si > 12$ , allerdings ist der  $Si$ -Überschuß weniger ausgesprochen. Rechnet man  $F$  und  $(OH)$  zusammen, so entsteht oft  $\Sigma (F + (OH))$  um 9. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß ein Teil des  $H_2O$  anders gebunden ist. Die Summe von  $B^{VI}$  scheint recht häufig um 11 zu liegen.  $R''$  in  $B^{VI}$  ist vorwiegend 4, in einzelnen Fällen 5 oder 3,5. Wenn zugleich  $Li$  (+ etwas  $Na$ ) um 4 liegt, ist  $R'$  meist wenig über 3, mit starker  $Fe$ -Vormacht und meist  $Mn > Mg$ .

Man kann somit zur

$$\text{Idealformel Zinnwaldit I} \quad \left[ \begin{array}{c} Si_{12}Al_4O_{40} \\ (F, OH)_8 \end{array} \left| \begin{array}{c} Al_4 \\ Fe_4'' \\ Li_4 \end{array} \right. \right] K_4 \text{ mit } B^{VI} = 12$$

$$\text{hinzufügen} \quad \text{Zinnwaldit II} \quad \left[ \begin{array}{c} Si_{13}Al_3O_{40} \\ (F, OH)_8 \end{array} \left| \begin{array}{c} Al_{4,5} \\ Fe_{2,5}'' \\ Mn_{0,5}''' \\ Li_4 \end{array} \right. \right] K_4 \text{ mit } B^{VI} = 11$$

Weitere Variationen nach  $Z_{III}$ ,  $Z_{IV}$  usw. =

$$\left[ \begin{array}{c} Si_{13}Al_3O_{40} \\ (F, OH)_8 \end{array} \left| \begin{array}{c} Al_4 \\ R_3'' \\ Li_5 \end{array} \right. \right] R_4', \quad \left[ \begin{array}{c} Si_{12}Al_4O_{40} \\ (F, OH)_8 \end{array} \left| \begin{array}{c} R_4''' \\ R_5'' \\ Li_3 \end{array} \right. \right] K_4, \text{ z. B. Protolithionit}$$

usw. sind denkbar.  $Z_{III}$  leitet sich von  $Z_I$  ab durch  $AlFe$ , ersetzt durch  $SiLi$ . In der ganzen Lithionglimmergruppe sind  $Mg$  und  $Ca$  zumeist praktisch = Null.  $Mn$  meist deutlich vorhanden, jedoch kaum über 0,5. Neben  $K$  treten in  $A_4$   $Rb$  und  $Cs$  auf, der  $Na$ -Gehalt ist ähnlich dem der Biotite.

Die Lithionglimmer nehmen in mancher Hinsicht eine Zwischenstellung zwischen der Muskowit- und Biotitgruppe ein. Die Zahl der  $B^{VI}$  entspricht derjenigen der Biotitgruppe, die  $Si$ -Variabilität zeigt jedoch Analogien mit derjenigen in der Muskowitgruppe. Vom Muskowit kommt man zu den  $Li$ -Glimmern durch Ersatz von  $Al_2$  durch  $Li_2$  oder  $Al_4$  durch  $Fe_4'' Li_4$ , also durch Erhöhung der Zahl der Koordinationszentren. Vom Biotit aus müßte man Substitutionen annehmen unter Erhaltung der  $B^{VI}$ -Zahl, wie z. B.  $Mg_{12}$  ersetzt durch  $Al_6 Li_6$ , d. h.  $Mg_2$  durch  $AlLi$  oder  $Mg_8$  ersetzt durch  $Al_4 Li_4$  usw. Dazu kommen ähnliche Variationsmöglichkeiten wie in der Biotitgruppe, es spielt jedoch  $Ti$  keine größere Rolle als in der Muskowitgruppe.



Zum Schlusse seien in graphischen Darstellungen einige Gesetzmäßigkeiten der drei Gruppen zusammengefaßt.

Fig. 1 zeigt die Gesamtsumme ( $B^{VI} + A$ ) für 48 ( $O + OH + F$ ) bei 16  $B^{IV}$  in der Abhängigkeit von ( $OH + F$ ). Allerdings sind nur die Hauptfelder umgrenzt, eine Reihe meist fraglicher Einzelanalysen streuen darüber hinaus. Der Felderverlauf zeigt, daß nach unserem Berechnungsschema im allgemeinen mit sinkendem ( $OH + F$ ) die Summenzahl ( $B^{VI} + A$ ) zunimmt. Wäre die hohe Summenzahl rein rechnerisch

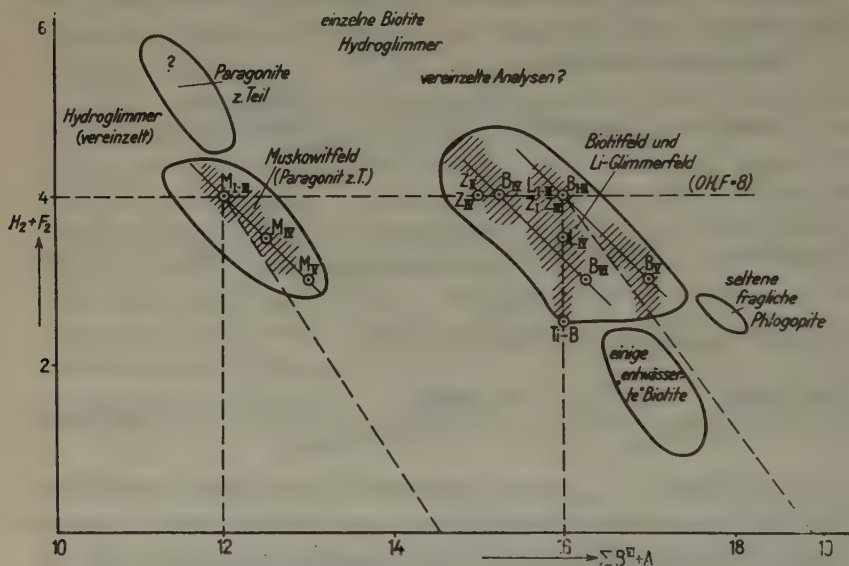
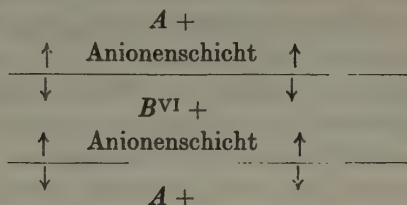


Fig. 1.  $\Sigma B^{VI} + A$  gegenüber  $H_2O + F_2$  in den Alkaliglimmern.

dadurch zustande gekommen, weil bei entwässerten Glimmern (d. h. Idealglimmern —  $H_2O$ ) fälschlicherweise vorhandenes  $O + OH + F = 48$  gesetzt wurde, so müßte von den eingezeichneten Punkten weg der Verlauf den gestrichelten Geraden entlang nach rechts unten erfolgen. Die Hauptfelderstreckung ist im allgemeinen eine ähnliche, doch laufen deren Achsen noch etwas benachbarter den 45-Gradlinien, d. h. auf ein  $H_2O$  weniger nimmt die Summe ( $B^{VI} + A$ ) um eine Einheit zu. Das wäre zum Beispiel auch der Fall, wenn Ersatz von  $(OH)_2$  durch  $O_2$  die Kationensumme um 1 steigern würde. In den Formeln  $M_{IV}$ ,  $M_V$ ,  $B_V$ ,  $B_{VI}$  ist dies so geschrieben, als ob diese Steigerung  $B^{VI}$  betreffen würde und nicht  $A$ . Das ist naturgemäß willkürlich. Bei der Vollbesetzung von

$B^{VI}$ -Zentren in der Biotitgruppe ist dies auch nicht recht verständlich<sup>1)</sup>. Es ist durchaus möglich, daß es sich in diesen Fällen um zu niedrige  $H_2O$ - bzw.  $F$ -Bestimmungen handelt. Bemerkenswert ist immerhin, daß derartige Glieder oft eine Summe  $Na + K > 4$  aufweisen, so daß aus diesem Grunde auch an eine stärkere Besetzung der  $A$ -Schichten gedacht werden könnte, sofern nicht falsche Alkalibestimmung vorliegt. Es sind daher noch einige zusätzliche allgemeine Bemerkungen vom strukturellen Standpunkte aus notwendig.

Die Verhältnisse von Hydrargillit- und Brucitstruktur sind schon deshalb auf die Glimmer nicht ohne weiteres übertragbar, weil Teile der elektronegativen Bestandteile infolge verschiedenartiger Bindung an  $Si$  und  $Al$  verschiedene Restvalenzen besitzen.



Die negativen Valenzen der Anionenschichten werden, wie obiges Schema zeigt, teils durch  $B^{VI}$ , teils durch  $A$  abgesättigt, die Art der Verteilung ist uns zunächst unbekannt. Wären in der Anionenschicht als  $B^{IV}$  nur  $Si$  vorhanden, so würden wie in Talk und Pyrophyllit in Richtung gegen  $A$  hin kaum Restvalenzen bleiben, und die gegen  $B^{VI}$  gerichteten  $O$  hätten wie die eingelagerten  $(OH)$  genau eine Restvalenz. Dadurch, daß die Anionenschicht eine  $Si-Al-O$ - und  $(OH, O, F)$ -Schicht ist, komplizieren sich die Verhältnisse. Würden nur die Restvalenzen durch  $A$  abgesättigt, die infolge Substitution des  $Si$  durch  $Al$  zustande kommen, so müßte die Zahl der  $A$  proportional der Zahl der  $R'''$  in  $B^{IV}$  sein.

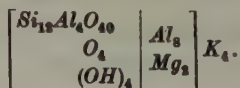
In den  $Si$ -reichen Muskowiten und  $Li$ -Glimmern müßte also weniger  $A$  auftreten als in den  $Si$ -armen Biotiten. Nun kann offenbar  $Na$  sowohl zu  $A$  wie zu  $B^{VI}$  gehören, deshalb ist es kaum möglich, diese Folgerung nachzuprüfen. Die Summe  $(Na + K + Ca)$  ist nach unserer Berechnungsart bei Muskowiten meist zwischen 3,8 und 4,3 gelegen, indessen sind auch Werte bis über 5 bekannt, wobei allerdings fast stets  $Na \gtrsim 1$  ist. Diese alkalireichen Muskowite weisen normales  $Si$ , meist zwischen 12 und 13, auf. Einzelne wenige Muskowitanalysen ergaben bei der Berechnung  $\Sigma (Na + K + Ca) < 3,8$  bis hinunter zu 3,2. Es

1) In diesem Sinne sind diese Formeln rein als empirische zu bezeichnen, gestützt auf die Analysen und die Berechnungsart.

wurden hierbei *Si*-Werte von 13,25 bis 12,2 beobachtet. Bei den Paragoniten ist *Si* eher unternormal 11–12, die Summe (*Na* + *Ca* + *K*) scheint von 3,5–4,5 zu variieren. Manche sogenannten Sericite sind *Si*-reich, trotzdem ist gerade bei ihnen die Summe (*Na* + *Ca* + *K*) oft größer 4. Es könnte somit die obengenannte Beziehung nur bestehen, wenn in *Si*-reichen Glimmern der Muskowitgruppe der größte Teil von *Na* zu *B<sup>VI</sup>* gehören würde, was dann nebenbei zur Folge hätte, daß *B<sup>VI</sup>* häufiger um 9 herum liegen würde. Auch in den Lepidolithen ist trotz höherem *Si* die Summe (*Na* + *Ca* + *K*) meist > 4, wobei bereits *K* + *Rb* + *Cs* um 3,8 ergeben. Stark schwankend ist nach den Analysen die Summe (*Na* + *K* + *Ca*) bei den Phlogopiten mit *Si* 10,5 bis 12,1. Berechnet wurden z. B. Werte von 3,2–5,6. Im Mittel sind Werte über 4,3 häufiger als bei Muskowiten. Bei den Manganophyllen wird aber trotz einem *Si* unter 12 der Summenwert 4 kaum erreicht. Ebenso wenig lassen die Biotite eine durchgehende Gesetzmäßigkeit im verlangten Sinne erkennen. Daß übrigens Valenzüberschuß infolge Substitution von *Si* durch *Al* durch *B<sup>VI</sup>* aufgenommen werden kann, zeigen die Chlorite, wobei allerdings zu bemerken ist, daß auch sie häufiger Alkalien (vorwiegend *Na*, eventuell auch als *B<sup>VI</sup>*) besitzen, als bis heute bekannt ist. Auf keinen Fall besteht generell bei den Alkaliglimmern die Gesetzmäßigkeit, daß  $\Sigma$  (*B<sup>VI</sup>* + *A*) mit zunehmendem *Si* abnimmt (Mischkristalle gegen Talk und Pyrophyllit hin). Das wird auch die Fig. 2 zeigen. Es ist jedoch daran festzuhalten, daß wir noch wenig über die Kompensationsart der Anomalien der (*Si*, *Al*)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Schichten wissen, d. h. wie die Valenzüberschüsse sich auf *A*- und *B<sup>VI</sup>*-Schichten verteilen. Wir können indessen, um die Kompliziertheit der Phänomene wenigstens teilweise vor Augen zu führen und um zu zeigen, wo die chemische Erforschung der Glimmerstruktur besonders einzusetzen hat, noch einige Überlegungen anstellen.

Bereits haben wir gesehen, wie sich graphisch die Verhältnisse auswirken würden, wenn *H<sub>2</sub>O* nachträglich entwichen wäre ohne Ersatz der (*OH*)-Stellen. Gleiches gilt naturgemäß, wenn bei der Analyse zu wenig *H<sub>2</sub>O* (beispielsweise wegen zu hoher Entweichungstemperatur) bestimmt worden ist. Rechnerisch ergibt sich folgendes: Richtig geschrieben müßte z. B. bei völliger Nichtbestimmung von *H<sub>2</sub>O* oder völliger Wasserabgabe<sup>1)</sup>

1) Praktisch könnte in alter Schreibweise z. Z. als ein Endglied für wasserarme Muskowite eine Formel angesehen werden wie



$M_I$  lauten:  $\left[ \begin{array}{c} Si_{12}R_4'''O_{40} \\ O_4 \end{array} \middle| R_8'' \right] R_4'$  (entwichen sind 4  $H_2O$ , die vorher mit  $O_4$  8(OH) bildeten)

$B_I$  lauten:  $\left[ \begin{array}{c} Si_{12}R_4'''O_{40} \\ O_4 \end{array} \middle| R_{12}'' \right] R_4'$  (entwichen sind gleichfalls 4  $H_2O$ ).

Wir aber hätten fälschlich bestimmt (da wir  $O_{44}$  als  $O_{48}$  in Rechnung stellten):

$M_I$  wasserfrei  $\left[ \begin{array}{c} Si_{13,1}R_{2,9}'''O_{40} \\ O_8 \end{array} \middle| R_{10,18}''' \right] R_{4,36}'$ , d. h.  $\Sigma(B^{VI} + A) = 14,54$

$B_I$  wasserfrei  $\left[ \begin{array}{c} Si_{13,1}R_{2,9}O_{40} \\ O_8 \end{array} \middle| R_{14,56} \right] R_{4,36}$ , d. h.  $\Sigma(B^{VI} + A) = 18,92$ .

Wir würden somit Formeln erhalten mit viel zuviel  $B^{VI}$  und  $A$ ; da wir  $B^{IV}$  auf dem Wert beließen, hat sich zudem in  $B^{IV}$  das Verhältnis von  $Si$  zu  $Al$  zugunsten von  $Si$  verschoben. Es ist nun immerhin interessant zu sehen, daß keine Muskowite mit  $\Sigma(B^{VI} + A) > 14,56$  und keine Biotite mit  $\Sigma(B^{VI} + A) > 18,9$  bekannt sind. Allerdings gehen (OH + F) bei den Muskowiten kaum unter 2,5, bei den Biotiten kaum unter 1 herunter. Biotite sind auch leichter entwässerbar, doch werden offenbar die Endglieder kaum erreicht.

Als Ganzes hat die  $Si$ -Variabilität in Muskowiten und Biotiten mit derartiger  $H_2O$ -Unterbilanz nicht sehr viel zu tun. Die  $Si$ -reichen Muskowite sind nicht immer diejenigen mit zu kleinem  $H_2O$ -Gehalt, und bei den Biotiten treten  $Si$ -Werte unter 12 auf, auch wenn die Summe  $B^{VI} + A > 16$  ist. Sind somit die Überschüsse an  $(B^{VI} + A)$  durch  $H_2O$ -Unterbilanz wenigstens teilweise zu erklären, so würde bei richtiger Berechnung die  $Si$ -Variabilität in beiden Gruppen im allgemeinen eher vergrößert, damit wird auch unsere Deutung des gekoppelten Atomersatzes noch wahrscheinlicher.

Die Formel  $B_V$  würde jetzt  
eventuell zu ungefähr:  $\left[ \begin{array}{c} Si_{10,7}Al_{5,3}O_{40} \\ O_{0,7}(OH)_{5,8} \end{array} \middle| R_{12} \right] R_4$ ,

Die Formel  $M_V$  könnte  
werden zu ungefähr:  $\left[ \begin{array}{c} Si_{12}Al_4O_{40} \\ O_{0,5}(OH)_{5,8} \end{array} \middle| R_8 \right] R_4$ .

Es ist also durchaus denkbar, daß sowohl in Muskowit wie in Biotit die Überschreitungen der  $B^{VI}$ -Zahlen 8 bzw. 12 durch Wasserfehlbestim-

Für Biotite:

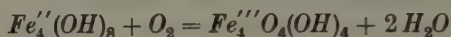
$$\left[ \begin{array}{c} Si_{12}Al_4O_{40} \\ O_4(OH)_4 \end{array} \middle| Mg_{14} \right] K_4.$$

Sie ließen sich auf Formeln mit  $B^{VI} = 8$  bzw. 12 zurückführen, wenn  $H_2O$  unterbestimmt worden wäre, z. B. würde der Biotit dann nur 11,3  $Si$  enthalten, 3,8 (OH) und  $(40 O + 1,4) O$ .

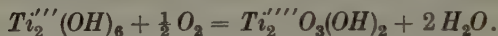


mungen oder Entwässerungen teilweise vorgetäuscht werden, so daß in Wirklichkeit stöchiometrisch die Grundformeln mit  $(OH + F) = 8$  besser erfüllt und weniger  $(OH)$  primär durch  $O$  ersetzt wäre. Daß es aber zum mindesten Biotite mit  $B^{VI} < 12$  gibt, wird dadurch nicht hinfällig; auch wird bei den Muskowiten ein kleiner Überschuß über 8 angenommen werden dürfen. Die analytische Forschung hätte nachzuprüfen, ob normalerweise alles Wasser bestimmt wurde und ob nach einwandfreier Analyse die Elementarzellen wasserarmer Glimmer wirklich weniger als 48  $O$  enthalten.

In manchen Fällen mag in der Natur mit Wasserabgabe Oxydation verbunden sein, beispielsweise nach der Gleichung:



oder



Dann ist naturgemäß an der Summe der  $(OH) + O$ -Atome nichts geändert worden, die Analyse wird richtig berechnet. Daß ursprünglich dreiwertiges  $Ti$  in Glimmern häufig vermutet werden darf, hat J. Jakob gezeigt.

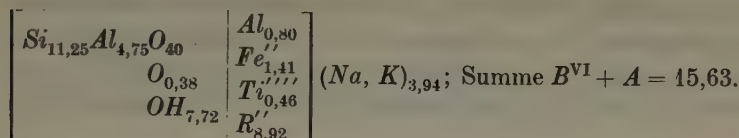
Schon diese Beispiele zeigen, was leicht nachzuprüfen ist, daß fälschliche Bestimmung eines zu hohen Oxydationsgrades der verschiedenwertigen Elemente nach unserem Berechnungsverfahren eine zu kleine Summe  $B^{VI} + A$  ergibt<sup>1)</sup>. Es ist also durchaus denkbar, daß einzelne Biotite ihre Summe  $B^{IV} + A < 12$  falscher Bestimmung des Oxydationsgrades von  $Fe$ ,  $Mn$  oder  $Ti$  verdanken. Immerhin ist der Einfluß nicht groß und auf alle Fälle nicht so groß, daß dadurch alle Summen  $< 12$  normalisiert würden. Ein Beispiel mag dies zeigen:

Ein Biotit aus Biotitschiefer vom Lucendrosee (Gotthard) ergab nach J. Jakob und unserem Berechnungsschema:

$$\left[ \begin{array}{l} Si_{11,08} Al_{4,92} O_{40} \\ O_{0,41} \\ (OH)_{7,59} \end{array} \right] \left[ \begin{array}{l} Al_{0,55} \\ Fe_{1,39}'' \\ Ti_{0,45}'''' \\ R_{8,88}' \end{array} \right] (Na, K)_{3,88}; \text{ Summe } B^{VI} + A = 15,15 \text{ statt } 16.$$

1) Es ist zuviel  $O$  bestimmt worden, das gesamte  $O$  wird zu 48, während z. B. das bei der Analyse durch Oxydation neu hinzugekommene  $O$  zuerst hätte abgezählt werden sollen. Proportional zu den 48  $O$  hat man die 16  $B^{IV}$  verteilt und  $B^{VI} + A$  bestimmt. Eigentlich hätte man Proportionen ansetzen sollen zu einer Zahl  $> 48$ , da das bestimmte  $O$  gleich war  $48 + xO$ .

Nehmen wir an, alles  $Fe$  sei ursprünglich in Biotit zweiwertig gewesen, so erhalten wir:



Schließlich läßt sich noch fragen, was für Effekte entstehen, wenn aus den Glimmern ( $OH$ ) ausgelaugt wurde (nicht  $H_2O$ ), oder wenn an Stelle

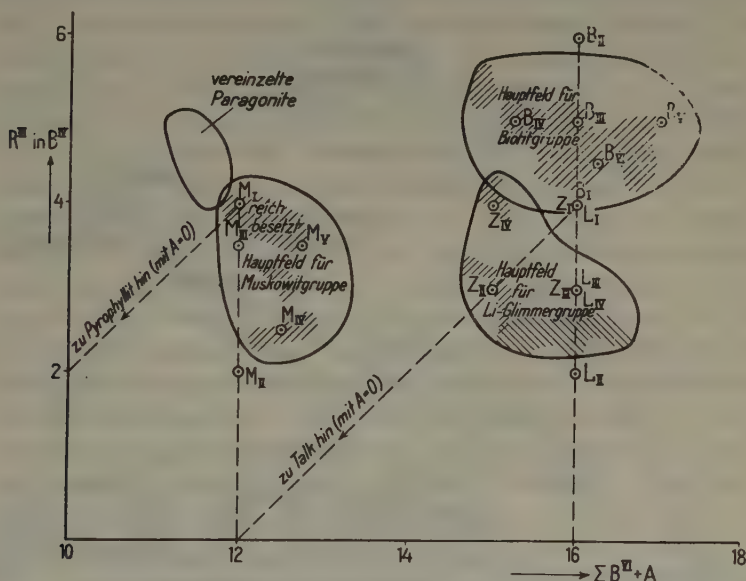


Fig. 2.  $\Sigma B^{VI} + A$  gegenüber  $R^{III}$  in  $B^{IV}$  der Alkaliglimmer.

von  $H_2O$  der Bestimmung ein Teil der abgegebenen Gase  $O_2$  wäre. Beides hätte zu große Summenbestimmung  $B^{VI} + A$  zur Folge und könnte vielleicht erklären, warum im allgemeinen die Felderstreckung etwas von der Entwässerungslinie abweicht. Mit alledem wollen wir jedoch nicht sagen, daß Entwässerung, Hydratisierung, Oxydation, Auslaugung die Variabilität als Ganzes allein verständlich machen; es muß nur, wie das bereits Holzner versucht hat, immer und immer wieder darauf hingewiesen werden, wie sehr solche Erscheinungen das Bild trüben können. Die eigentliche chemische Erforschung der Mineralarten steht in ihren Anfängen und bedarf kombinierter chemisch-analytischer und röntgenometrischer Methodik.

Fig. 2 zeigt auf der Abszissenachse wieder die Summe ( $B^{VI} + A$ ), als Ordinate ist der Gehalt an  $R''$  in  $B^{IV} = 16$  abgetragen. Nur Hauptfelder sind umgrenzt. Deutlich ist das verschiedene Verhalten der drei Gruppen erkennbar. In der Muskowit- und Lithionglimmergruppe ist  $Al$  meist  $< 4$ , also  $Si > 12$ , in der Biotitgruppe ist  $Al$  meist  $> 4$ , also  $Si < 12$ . Vom Biotit aus ist die Gerade zu Talk, vom Muskowit zu Pyro-

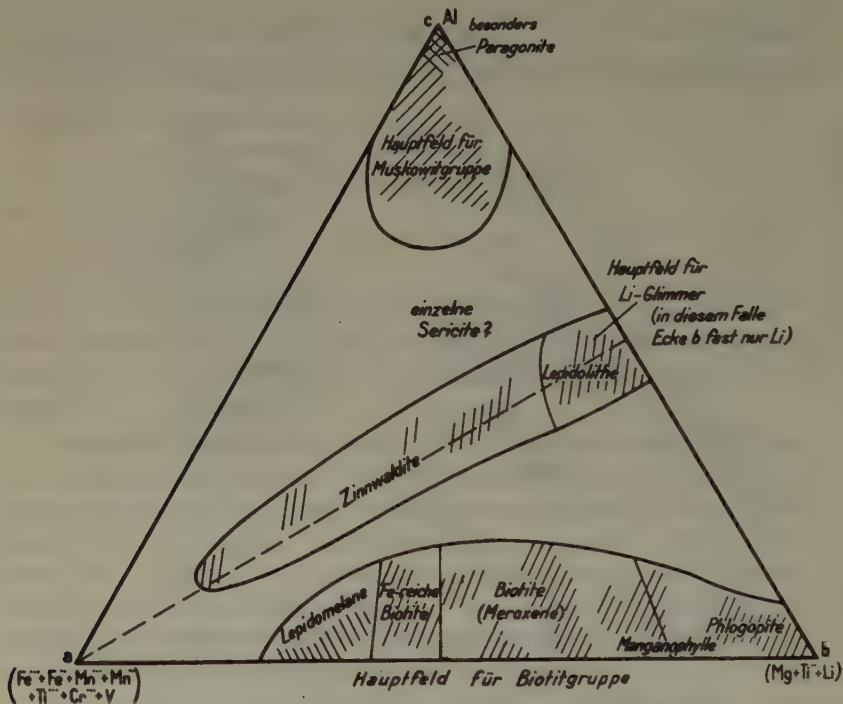


Fig. 3.  $B^{VI}$  aufgeteilt in drei Gruppen.

phyllit gezogen. Sie verlaufen völlig außerhalb der Variationsfelder. Die Berechnungen stützen sich auf die gleiche Annahme  $\Sigma (O + OH + F) = 48$ .

Fig. 3 zeigt innerhalb der Gruppe  $B^{VI}$  (diese auf die Summe 100 umgerechnet) die normale Verteilung auf  $Al$  als erste,  $Fe''' + Fe'' + Mn + Ti'''$  als zweite und  $Mg + Li + Ti''''$  als dritte Teilgruppe. Die Felder sind recht gut voneinander getrennt. Man erkennt, daß für die Muskowitgruppe gilt  $Al$  meist  $> \frac{2}{3} B^{VI}$ . Für die Li-Glimmergruppe gilt  $Al : Li$  um 1 : 4; Menge des  $Fe + Mn$  in Lepidolithen klein, größer werdend in Zinnwalditen. Die normalen Mineralien der Biotitgruppe weisen weniger

als  $\frac{1}{6}$  *Al* auf,  $Fe'' + Fe''' + Mn$  steigt selten über  $\frac{2}{3}$ . Eine Einteilung in Phlogopite, gewöhnliche Biotite (meist sog. Meroxene), *Fe*-reiche Biotite und Lepidomelane nach dem Chemismus ist versucht worden:

$\frac{Mg + Ti}{Fe'' + Fe''' + Mg + Ti} =$	1 bis $\frac{4}{5}$	$\frac{4}{5}$ bis $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{5}$	$< \frac{2}{5}$ , meist nur bis $\frac{3}{10}$
	Phlogopite	gew. Biotite	<i>Fe</i> -reiche Biotite	Lepidomelane

*Si* zu *R''* im allgemeinen (aus  $B^{IV}$  und  $B^{VI}$ ) variiert in der Alkaliglimmergruppe besonders zwischen 1:1 und 3:1. Bei der Mehrzahl der Muskowite liegt (bei *Si* meist über 12) das Verhältnis zwischen 1:1 und 4:3; einzelne Muskowite und besonders Sericite ergeben Verhältnisse zwischen 4:3 und 10:6. Bei den Lithionglimmern liegt das Verhältnis *Si*:*R''* vorwiegend zwischen 4:3 und 2:1 mit Gesamt-*Si* zwischen 11,5 und 14. Die Großzahl der Mineralien der Biotitgruppe weist ein Verhältnis *Si*:*R''* auf zwischen 4:3 und 3:1, die Biotite und Lepidomelane im engeren Sinne besonders zwischen 4:3 und 2:1, die meisten Phlogopite zwischen 10:6 und 3:1, wobei *Si* vorwiegend zwischen 10 und 12 zu liegen kommt. Es entspricht (abgesehen von der koordinativen Stellung und dem Umstande, daß bei den Glimmern unter *R''* weit mehr  $Fe'''$  und  $Mn'''$  vorkommen können) das Verhältnis 1:1 dem Verhältnis in der Nephelingrouppe, das Verhältnis 2:1 dem Verhältnis in der Leucitgruppe, das Verhältnis 3:1 dem Verhältnis in der Alkalifeldspatgruppe. Das Verhältnis Alkali-Ionen zu *R''* ist hingegen in der Glimmergruppe meist ein anderes als in der Feldspat-Feldspatoidgruppe, nämlich von 1:1 bis zu *R''*: ( $Na + K$ ) = ungefähr 3:1 gehend. Rechnet man in *Li*-Glimmergruppe *Li* zu den Alkalien, so ergeben sich andererseits Verhältnisse von *R''*: ( $Li + Na + K$ ) bis zu 2:3. Im übrigen zeigen die phlogopitartigen Biotite den kleinsten, die Muskowite den größten Tonerdeüberschuß über Alkalien. Eine funktionelle Abhängigkeit zwischen ( $K + Na$ )-Gehalt und ( $F + OH$ )-Gehalt läßt sich im allgemeinen nicht feststellen, höchstens, daß in der Muskowitgruppe (wo *K* allein nie  $> 4$  ist) anormal ( $OH + F$ )-reiche Glieder oft auch relativ natronreich sind. Bei einzelnen Hydroglimmern hat naturgemäß eine Alkalienauslaugung stattgefunden. Bemerkenswert ist, daß in der *Li*-Glimmer- und der Biotit-Phlogopitgruppe im allgemeinen weit mehr ( $OH$ ) durch *F* ersetzt wird als in der Muskowitgruppe. Nicht selten sind in Lithionglimmern ( $OH$ ) um 2, *F* um 6 und bei Phlogopiten etwa unter anderem ( $OH$ ) = 4 und *F* = 4.

Zusammenfassend gilt nach unseren Berechnungen, daß man zur Zeit als relativ normale Variationen folgende ansehen darf.



Tabelle I. Häufige bzw. als relativ normal betrachtete Variationen innerhalb  $B^{IV}$  und  $B^{VI}$  der Alkaliglimmer auf Grund der neueren, bereits publizierten Analysen.

	$B^{IV}$		$B^{VI}$							$A$		
	Si	Al ev. et- was TiFe	Al	Fe'''	(Mg, Fe'')	Ti	Li	Mn	Na	Na	Ca	K
Muskowitgruppe (ohne Paragonit)	12—14	4—2	8—6	0—1	0—2	0—0,5	0—0,3	0—0,2	0—1	0—1 Parago- nit bis 4	0—0,3	4—3 Parago- nit b. 0,5
Lepidolithe	12,5—14,5	3,5—1,5	4,5—6	0—0,5	0—1	0—0,1	4,5—6,5	0—0,5	0—1	0—1,8	0—0,1	4—3
Zinnwaldite	12—13,5	4—2,5	3—5	0—1	5,5—1,5 meist Fe	0—0,1	4—2	0—0,5	0—0,5	0—0,8	0—0,1	4—3
Blotitgruppe	12—10	4—6	0—2,5	0—2,5	12—8	0—2	0—0,8	0—2,5	0—1 Werte um 1 n. fragl.	0—1,7	0—0,5	4—2,5
	← 16 →											

Zürich, Mineralogisch-petrographisches Institut beider Hochschulen.

Eingegangen den 9. Dezember 1936.

# Crystal Structure of Triphenylene, $C_{18}H_{12}$ .

By S. Banerjee and A. C. Guha,

Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta.

## 1. Introduction.

The crystal structures of some simple aromatic hydrocarbons containing condensed benzene nuclei, namely, naphthalene, anthracene and chrysene, have been analysed completely by X-ray methods by Robertson and Iball<sup>1</sup>), and some preliminary studies have been made on naphthacene<sup>2</sup>), pyrene<sup>3</sup>), 1:2-benzopyrene<sup>4</sup>), perylene<sup>2</sup>) and 1:2:5:6-dibenzanthracene<sup>5</sup>). The compound triphenylene (9:10-benzophenanthrene) is also of some interest, in view of the symmetry of the structure

assigned to this molecule from chemical considerations,



We have made some goniometric and X-ray measurements on this crystal, and the present paper gives a short account of this work.

## 2. Goniometric Measurements.

Some well-developed columnar crystals of this compound were obtained from a solution in chloroform. The crystals are orthorhombic bipyramidal, with the faces {100}, {010}, {120}, {011}, {021}, {101}, and {111} well developed. The basal planes {001} were not developed. Goniometric measurements on the crystal gave for the axial ratios

$$a : b : c = 0.784 : 1 : 0.315.$$

The observed values of the angles between the different planes and those calculated from the above axial ratios are given in the following table.

1) Robertson, J. M., Proc. Roy. Soc. London (A) **142** (1936) 674, and **140** (1933) 79; Iball, J., Proc. Roy. Soc. London (A) **146** (1934) 140.

2) Hertel, E., and Bergk, H. W., Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 319.

3) Dhar, J., and Guha, A. C., Z. Kristallogr. (A) **91** (1935) 123.

4) Iball, J., Z. Kristallogr. (A) **94** (1936) 7.

5) Iball, J., and Robertson, J. M., Nature **132** (1933) 750; Iball, Nature **137** (1936) 361.

Table I.

	Observed	Calculated
(110) : ( $\bar{1}\bar{1}0$ )	76° 12'	76° 12'
(120) : ( $\bar{1}20$ )	65 7	65 3
(110) : (120)	19 21	19 22
(011) : ( $0\bar{1}1$ )	34 59	34 58
(021) : ( $0\bar{2}1$ )	64 29	64 26
(011) : (021)	14 45	14 44
(110) : (111)	62 56	62 57
(100) : (101)	68 0	68 6
(110) : ( $1\bar{1}1$ )	83 44	83 46
(111) : ( $0\bar{2}1$ )	25 23	25 25

### 3. X-Ray Studies.

We have made some preliminary X-ray studies on the crystal. Rotation pictures taken about the  $a$ ,  $b$ , and  $c$  axes gave respectively the dimensions

$$a = 13.20 \text{ \AA} \quad b = 16.81 \text{ \AA} \quad c = 5.26 \text{ \AA}$$

for the unit cell. The corresponding axial ratios are

$$a : b : c = 0.785 : 1 : 0.313,$$

which agree well with the goniometric values. The density of the crystal, as measured by the floatation method was 1.302, which corresponds to four (4.04) molecules of  $C_{18}H_{13}$  in the unit cell.

### 4. Magnetic Measurements.

Magnetic measurements were made on the crystal by the methods described in previous publications from this laboratory<sup>1</sup>). The results of the measurements on the magnetic anisotropy are given in the following table.  $\chi_a$ ,  $\chi_b$ , and  $\chi_c$  are the principal gram molecular susceptibilities of the crystal along the  $a$ ,  $b$  and  $c$  axes respectively, expressed in  $10^{-6}$  c. g. s. e. m. u.

Mode of suspension	Orientation in the magnetic field	$ 4\chi $	Magnetic Anisotropy
$a$ axis vertical	$b$ axis along field	24.7	$\chi_a - \chi_c = 24.1$ $\chi_b - \chi_c = 24.7$
$b$ » »	$a$ » » »	24.1	
$c$ » »	$b$ » » »	0.5	

The principal susceptibility along the  $b$  axis was measured directly by the magnetic balancing method, and was found to be — 149.5. Com-

1) Krishnan, K. S., and Banerjee, S., Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) 234 (1936) 265.

bining this result with those obtained for the magnetic anisotropy of the crystal in the previous paragraph, we obtain the principal gram molecular susceptibilities of the crystal

$$\chi_a = -150.1 \quad \chi_b = -149.5 \quad \chi_c = -174.2 \quad \text{mean } \chi = -157.9.$$

$\chi_a$  and  $\chi_b$  are thus nearly equal, and the  $c$  axis is an axis of approximate magnetic symmetry.

If we know the principal susceptibilities of the molecule of triphenylene, we can use the above magnetic data for the crystal to obtain some information regarding the orientations of the molecular planes in the crystal lattice. Some rough estimates of the susceptibility of the molecule can be made in the following manner. Let us denote by  $K_1$  and  $K_2$  the two principal susceptibilities of the molecule in its plane, and by  $K_3$  the susceptibility along the normal to the plane of the molecule. We can reasonably assume that  $K_1 = K_2$ . The principal susceptibilities of benzene and naphthalene molecules<sup>1)</sup> along the normals to their planes are  $-91$  and  $-169$  respectively. Thus the addition of a condensed benzene ring increases numerically the susceptibility of benzene along the normal to its plane by about 78. Let us assume that in the molecule of triphenylene the contribution from each of the three outer benzene rings to the susceptibility of the central benzene along the normal to the plane is  $-78$ . The susceptibility of the triphenylene molecule along the normal to its plane will then be equal to  $-91 + 3 \times (-78)$  or  $-325$ ; i. e.,

$$K_3 = -325.$$

Using the relation

$$K_1 + K_2 + K_3 = \chi_a + \chi_b + \chi_c,$$

we obtain for the two principal susceptibilities of triphenylene molecule in its plane

$$K_1 = K_2 = -75.$$

The values are very rough estimates, but they suffice however to give the approximate orientations of the triphenylene molecules in the crystal lattice.

Let us denote by  $\theta$  the angles which the normals to the planes of the molecules make with the  $c$  axis; since  $\chi_a$  and  $\chi_b$  are equal, these normals should be equally inclined to the  $a$  and  $b$  axes; and at angles  $\varphi$  given by the relation

$$2 \cos^2 \varphi + \cos^2 \theta = 1.$$

---

1) Krishnan, Guha and Banerjee, Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) **231** (1933) 235; Lonsdale and Krishnan, Proc. Roy. Soc. London (A) **156** (1933) 597.



Thus a knowledge of  $\theta$  suffices to determine the molecular orientations in the crystal lattice.

$\theta$  is easily obtained from the relation<sup>1</sup>).

$$\cos^2 \theta - \frac{1}{2} \sin^2 \theta = \frac{\chi_a \text{ (or } \chi_b) - \chi_c}{K_1 - K_3} = \frac{24.4}{250}; \text{ i. e., } \theta = 51^\circ.$$

The normals to the molecular planes are thus inclined at about  $51^\circ$  to the  $c$  axis, and at  $57^\circ$  to each of the axes  $a$  and  $b$ .

### Summary.

Triphenylene crystallizes in the orthorhombic bipyramidal class. Its unit cell has the dimensions  $a = 13.20$ ,  $b = 16.81$ ,  $c = 5.26 \text{ \AA}$ , and it contains 4 molecules of  $C_{18}H_{12}$ .

The principal magnetic susceptibilities of the crystal along its  $a$ ,  $b$ , and  $c$  axes are  $-150.1 \times 10^{-6}$ ,  $-149.5 \times 10^{-6}$ , and  $-174.2 \times 10^{-6}$  respectively, per gram molecule.

From these data the approximate orientations of the triphenylene molecules in the unit cell are derived; the normals to the planes of the molecules are inclined at about  $51^\circ$  to the  $c$  axis, and are equally inclined (at about  $57^\circ$ ) to the  $a$  and the  $b$  axes.

In conclusion we wish to thank Prof. K. S. Krishnan for his kind interest in our work.

---

1) See Krishnan, K. S., and Banerjee, S., Philos. Trans. Roy. Soc. (A) 234 (1935) 265.

Received 17 November, 1936.

# Über regelmäßige Verwachsungen und anomale Mischkristalle im System $KClO_3$ – $KMnO_4$ und über ihre Bedeutung für die allgemeine Theorie solcher Verwachsungen.

Von H. Seifert in Berlin.

H. E. Buckley (1) hat früher die Trachtbeeinflussung des Kaliumchlorats  $KClO_3$  durch das Ion  $(MnO_4)'$  erforscht. Er hat dabei auch eine orientierte Aufwachsung von  $KMnO_4$  auf  $KClO_3$  kurz beschrieben und abgebildet, im ganzen aber die Verhältnisse in diesem System nur unvollständig bearbeitet. Insbesondere sind einige für andere Zusammenhänge wichtige Tatsachen nur kurz erwähnt und so in ihrer Bedeutung kaum allgemeiner beachtet. Diese Lücken sollen im folgenden ausgefüllt werden.

## 1.

Was zunächst die genannte, bei Buckley nicht ganz richtig dargestellte orientierte Aufwachsung des  $KMnO_4$  auf (001) von  $KClO_3$  anbetrifft, so rechtfertigt sich auch bei ihr noch eine genauere Beschreibung.

Die Erfahrung Buckleys ist leicht zu bestätigen. Man erhält diese Aufwachsung, wenn Tropfen von  $KMnO_4$ -Lösung auf frischen Spaltflächen (001) zum Eindunsten gebracht werden. Man kann sie ebenso erzielen, wenn man eine gemischte konzentrierte Lösung beider Salze über frischen, noch mit reiner Mutterlauge benetzten Kristallen von  $KClO_3$  auskristallisieren läßt; in diesem Fall erhält man sogar wenige, erstaunlich große Individuen von  $KMnO_4$ , an den nach (001) tafligen Kristallen auf (001), selten auch (110) gesetzmäßig aufliegend, neben zahlreichen anderen, frei gewachsenen Kristallen, die jene ebenfalls schon von Buckley (2) beschriebene umgekehrte, viel schwächere Trachtbeeinflussung durch das Ion  $(ClO_3)'$  zeigen: Die Kristalle erinnern mit ihrer Tracht etwa an Arsenkies,  $\{402\} \cdot \{110\}^1$  im Gleichgewicht, mit oder ohne kleine Flächen  $\{001\}$ .

Nach den Beobachtungen kann das Verwachsungsgesetz in der Tat anscheinend lauten (vgl. Fig. 1):

$$(001)_{Pm} // (001)_{Cm}, [010]_{Pm} // [010]_{Cm}.$$

1) Hier noch die alten »kristallographischen« Symbole.

Aus den Strukturuntersuchungen von W. H. Zachariasen (3) für das Chlorat und von R. C. L. Mooney (4) für das Permanganat stehen uns die Gitterdaten zur Verfügung. Sie lassen eine »zweidimensionale Struktur analogie« der Verwachsungsebenen erkennen. Die Verwachsung kann dann zunächst als durch eine  $K'$ -»Simultanebene« (im Sinne von K. Spangenberg und A. Neuhaus (5)) vermittelt vorgestellt werden. Die einander entsprechenden Gittergrößen sind:

$$\begin{array}{ll} KClO_3 & KMnO_4 \\ 2a_0 = 2 \cdot 4,65 \text{ \AA} = 9,30 \text{ \AA} & a'_0 = 9,09 \text{ \AA} \\ b_0 = 5,58 \text{ \AA} & b'_0 = 5,72 \text{ \AA} \end{array}$$

Eingedenk der bekannten, im bisherigen Schrifttum niedergelegten Überlegungen und experimentellen Untersuchungen über die Verwachsungen im rhombischen Bautypus  $ABX_4$  (Perchlorate usw. auf Barytfamilie) sowie im System  $CaCO_3$ — $NaNO_3$  hätte man wohl anderes erwarten können (vgl. auch (6)). Bedenkt man den pseudorhomboedrischen Charakter der  $KClO_3$ -Struktur, wie er sowohl in der Morphologie als auch in den Kohäsionsverhältnissen seinen Ausdruck findet, so möchte man dann das »wahre« Verwachsungsgesetz wie folgt formulieren:

$$(001)_{CM} // (001)_{Pm}, [110]_{CM} // [120]_{Pm}^1).$$

Im Sinne der nach L. Royer (7) geübten Darstellungsweise würden dann aber die nicht-primitiven, quasi-identen Gittermaschen der genannten Verwachsungsebenen zugrunde gelegt:

$$\begin{array}{l} KClO_3 \\ 2d_{110} \cdot 2d_{1\bar{1}0} \sin(d^{\wedge}d)^2 = (2 \cdot 7,265) (2 \cdot 7,265) \sin 79^\circ 31\frac{1}{2}' \text{ \AA}^2 \\ = 14,53 \cdot 14,53 \sin 79^\circ 31\frac{1}{2}' \text{ \AA}^2 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} KMnO_4 \\ d_{120} \cdot d_{1\bar{2}0} \sin(d^{\wedge}d) = 14,616 \cdot 14,616 \sin 76^\circ 56' \text{ \AA}^2. \end{array}$$

Es gäbe dann die üblichen zwei, zueinander in Zwillingsstellung befindlichen Aufwachsstellungen des  $KMnO_4$  auf der Basis des  $KClO_3$ . Eine Unterscheidung gegenüber dem erstgenannten Gesetz des »Achsenparallelismus« ist experimentell schwer zu treffen; beträgt doch die theoretische Winkeldifferenz in der Lage von  $[010]_{Pm}$  nur  $1^\circ 17\frac{3}{4}'$ . Wir kommen unten in einer kritischen Besprechung auf diese Dinge zurück.

1) Von hier ab die »röntgenographische« Indizierung.

2) Buckley, l. c., vergleicht an dieser Stelle fälschlich den Winkel  $(110) : (1\bar{1}0) = 76^\circ 9\frac{1}{2}'$  mit dem bei  $KMnO_4$ .

## 2.

Es wurde jetzt auch das Verhalten von  $KMnO_4$ -Lösung gegen  $\{110\}$  von  $KClO_3$  untersucht. Es ist dies die zweite, neben  $(001)$  allein wichtige Wachstumsfläche des »Pseudorhomboeders« und gleichfalls gute Spaltfläche. Das Kristallisationsergebnis aus Lösungstropfen auf solchen frischen Spaltflächen war nun, wider Erwarten wohl, gleichfalls positiv; ohne Schwierigkeit und mit stets gutem Erfolge wird eine interessante, ziemlich komplizierte regelmäßige Aufwachsung erzielt. Ihre Beschreibung und Deutung wird an Hand der schematischen Fig. 1 erleichtert.

Die Figur zeigt bei (a) die gewöhnliche Entwicklung der Kriställchen von  $KMnO_4$ . Verglichen mit der auf  $(001)$ , läßt sie die Habitusveränderung auf Grund der andersartigen und unsymmetrischen Aufwachsung erkennen. Man vergleiche auch noch den auf der Trägerfläche  $(1\bar{1}0)$

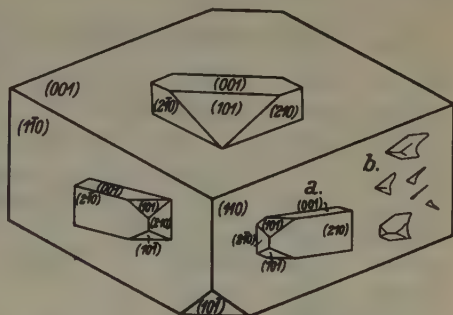


Fig. 1. Regelmäßige Aufwachsung von  $KMnO_4$  auf  $KClO_3$ , schematisch.

gezeichneten Kristall. Öfters wurden bei den Versuchen auch nicht normal entwickelte Kriställchen erhalten, sondern an Skelette erinnernde, etwas merkwürdig geformte Gebilde. Sie sind in der Fig. 1 bei (b), ein wenig idealisiert und im Verhältnis stark vergrößert, eingezeichnet. Diese unvollkommenen Kristalle, die den kompakten gegenüber stets winzig klein und sehr dünn waren, sind nach den Beobachtungen nicht etwa Erstausscheidungen, sondern letzte Kristallisationen des versiegenden Mutterlauge-tröpfchens und so offenbar von »Notflächen« begrenzt. Immer haben sie scharfe, »vollkommen« heraustretende Grenzkanten der Richtung  $[121]$  und (oder)  $[\bar{1}2\bar{1}]$ . Dort, wo diese liegen, ist auch meist der dickste Teil der dann etwas keilförmigen Gebilde und zweifelsohne ihr Anfang gewesen.

Da keine sehr großen  $(110)$ -Flächen aus gewachsenen Kristallen zur Verfügung standen — auch die innige Zwillingbildung des  $KClO_3$  nach  $(001)$  ist deren Erzielung nicht günstig —, so waren die angestellten Messungen nicht sehr genau, erschienen jedoch bei weitem ausreichend, um das folgende Verwachsungsgesetz sicher zu stellen:

$$(210)_{Pm} // (110)_{CM}, [001]_{Pm} // [001]_{CM}.$$



Die Stellung der aufgewachsenen Kriställchen ist in Übereinstimmung mit der Symmetrie der beherbergenden Fläche eine einmalige.

Berücksichtigt man allein die Kenntnis der Translationengitter der Strukturen (bzw. hält man etwa die bereits angegebenen Parameter sämtlicher Atomlagen für zu wenig gesichert), so müßte man im Sinne der Royerschen Theorie die Quasi-Identität für die folgenden Gittermaschen der beiderseitigen Verwachsungsebenen als zugrunde liegend annehmen (Fig. 2)<sup>1)</sup>:

$$KClO_3 \quad c_0 \cdot d_{441} = 7,085 \cdot 28,39 \text{ \AA}^2 \cdot \sin 88^\circ 18'$$

$$KMnO_4 \quad c \cdot 2d_{\bar{2}20} = 7,41 \cdot 29,22 \text{ \AA}^2.$$

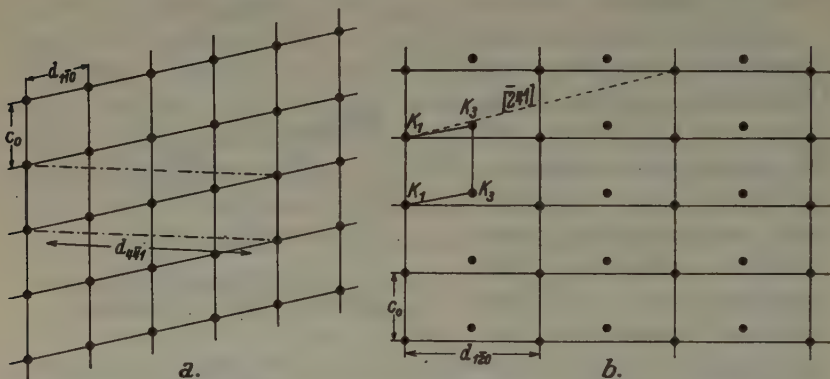


Fig. 2. Deutung der orientierten Verwachsung auf (110) von  $KClO_3$  mittels der ebenen Netze der Translationengitter, a) (110) von  $KClO_3$ , b) (210) von  $KMnO_4$ .

Es sind dies ungewöhnlich große Gittermaschen, Multipla der primitiven Maschen der Verwachsungsebenen. Die Güte der Verwachsung, die Leichtigkeit ihres Entstehens stehen dazu in einem auffallenden Widerspruch.

Man muß hier, um in das Verständnis der Verwachsung ganz einzudringen, zunächst die von Zachariasen (3) und Mooney (4) angegebenen Strukturen beider Salze für den vorliegenden Zweck eingehender analysieren. Wesentlich sind Massenbelastung und Gitterebenenfolge der beiderseitigen Prismen. Man löse die gegebenen Strukturen auf in ihre Teilgitter  $\Gamma_i$ . Es sind die Koordinaten irgend eines Punktes  $P_i$  von  $\Gamma_i$

$$x = \left( \frac{e_x}{e_a} + r_x \right) a, \quad y = \left( \frac{e_y}{e_b} + r_y \right) b, \quad z = \left( \frac{e_z}{e_c} + r_z \right) c$$

1) Das bei  $KMnO_4$  schon eingezeichnete Ion  $*K_3^*$  gehört einem anderen Teilgitter der Struktur an!

(wo die  $\varrho$  mit beliebiger Annäherung bestimmbare, ganze rationale Zahlen darstellen, wo  $\frac{\varrho_x}{\varrho_a}, \frac{\varrho_y}{\varrho_b}, \frac{\varrho_z}{\varrho_c}$  die Indizes des Verschiebungsvektors von  $\Gamma_i$  gegen das Ursprungsgitter  $\Gamma_o$  und  $r_x, r_y, r_z$  positive oder negative ganze Zahlen einschl. Null sind). Dann liegt irgendein Punkt  $P_i$  von  $\Gamma_i$  in der Gitterebene  $\left(\frac{h}{\varrho} \frac{k}{\varrho} \frac{l}{\varrho}\right)$  von  $\Gamma_o$ , wenn

$$h\left(\frac{\varrho_x}{\varrho_a} + r_x\right) + k\left(\frac{\varrho_y}{\varrho_b} + r_y\right) + l\left(\frac{\varrho_z}{\varrho_c} + r_z\right) = \varrho$$

oder nach Umformung

$$\frac{h \varrho_x}{\varrho_a} + \frac{k \varrho_y}{\varrho_b} + \frac{l \varrho_z}{\varrho_c} = \varrho - (h r_x + k r_y + l r_z).$$

Die Durchführung ergibt für das Kaliumchlorat nach den Angaben von Zachariasen, wobei der dem Ursprung zunächst liegende Punkt  $P_i^{(1)}$  jedes Teilgitters  $\Gamma_i$  gesetzt ist ( $r_x = r_y = r_z = 0$ ), mit

$KClO_3 \cdot \Gamma_1: K_1 \llbracket 0,366 a, 0, -0,298 c \rrbracket$	$\Gamma_5: O_1 \llbracket 0,405 a, 0, 0,411 c \rrbracket$
$\Gamma_2: K_2 \llbracket -0,366 a, 0,5 b, 0,298 c \rrbracket$	$\Gamma_6: O_2 \llbracket -0,405 a, 0,5 b, -0,411 c \rrbracket$
$\Gamma_3: Cl_1 \llbracket 0,106 a, 0, 0,475 c \rrbracket$	$\Gamma_7: O'_1 \llbracket 0,139 a, 0,222 b, 0,278 c \rrbracket$
$\Gamma_4: Cl_2 \llbracket -0,106 a, 0,5 b, -0,475 c \rrbracket$	$\Gamma_8: O'_2 \llbracket 0,139 a, -0,222 b, 0,278 c \rrbracket$
	$\Gamma_9: O'_3 \llbracket -0,139 a, -0,278 b, -0,278 c \rrbracket$
	$\Gamma_{10}: O'_4 \llbracket -0,139 a, +0,278 b, -0,278 c \rrbracket^{1)}$

die Lagebeziehungen der folgenden Tabelle für den Ebenensatz (110). Die beigegegebene Fig. 3a gibt maßstabsgerecht ihre Abstände und Belastungen der Ebenen der Serie an. Die Ordinaten geben die Belastungen (proportional den Atomgewichten) pro doppelte Elementarmasche (wegen des Vergleichs mit  $KMnO_4$ ), die Abszissen die Abstände. Elektropositive Ionen sind nach oben, elektronegative nach unten abgetragen. In Fig. 3b sind so nach Zusammenziehung der Massen aller zum komplexen Anion gehörigen Ionen im gemeinsamen

Schwerpunkt des Zentralions

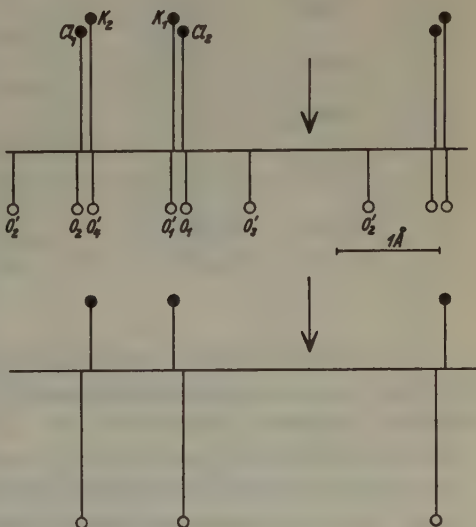


Fig. 3. Massenbelastung und Ebenenfolge für (110) von  $KClO_3$ .

1) Zu  $Cl_1$  als Zentralion gehören  $O_1, O'_1, O'_2, Cl_2$  ist umgeben von  $O_2, O'_3, O'_4$ .

nur Kationen und Anionen einander gegenübergestellt. Wegen der nach Zachariasen unsymmetrischen Raumgestaltung des Komplexes  $[ClO_3]$  mag dies immerhin vielleicht bedenklich erscheinen.

$KClO_3$ .

Ebenensatz (110).

Nr.	in $\begin{pmatrix} \varrho \\ \varrho \varrho \varrho \end{pmatrix}$	Teilgitter in $\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \varrho & \varrho & \varrho \end{pmatrix}$	Abstand $\Delta\varrho$ ( $\varrho = 1 \sim 3,445 \text{ \AA}$ )	Bemerkungen
1	— 0,083	$\Gamma_8 (O'_2)$		
	0	$(\Gamma_0)$	0,178	
2	0,095	$\Gamma_6 (O_2)$	0,041	
3	0,106	$\Gamma_3 (Cl_1)$	0,028	
4	0,134	$\Gamma_2 (K_2)$	0,005	
5	0,139	$\Gamma_{10} (O'_4)$	0,222	
6	0,361	$\Gamma_7 (O'_1)$	0,005	
7	0,366	$\Gamma_1 (K_1)$	0,028	} für die weiteren Untersuchungen gewählte Spaltgrenzebene (110) ↓ außen
8	0,394	$\Gamma_4 (Cl_2)$	0,041	
9	0,405	$\Gamma_5 (O_1)$	0,178	
10	0,583	$\Gamma_9 (O'_3)$	0,334 — —	← Spaltung
1'	0,917	$\Gamma_8 (O'_2)$	0,178	
2'	1,095	$\Gamma_6 (O_2)$		
.	.			
.	.			
.	.			

Man ersieht aus allem ausgezeichnet die Begründung für die gute Spaltbarkeit nach (110) und liest die an der bezeichneten Stelle der Figur offenbar gelegenen Spaltniveaus ab. Die Struktur einer Spaltgrenzfläche (110) stellt sich danach dar als eine ganz schwach gewellte Kation-Anion-Ebene mit schachbrettartiger Verteilung der polaren Gitterbausteine, wie es bei diesem als leicht deformierte Kalkspatstruktur zu deutenden Aufbau auch zu erwarten war. Die Fig. 4, eine Projektion einer Schicht  $\varrho = 1$  auf die Fläche selbst, gibt davon eine anschaulichere Vorstellung. Die gewählten Radien der dargestellten Ionenkugeln sind mittlere Werte auf Grund der Strukturdaten von Zachariasen. Von den

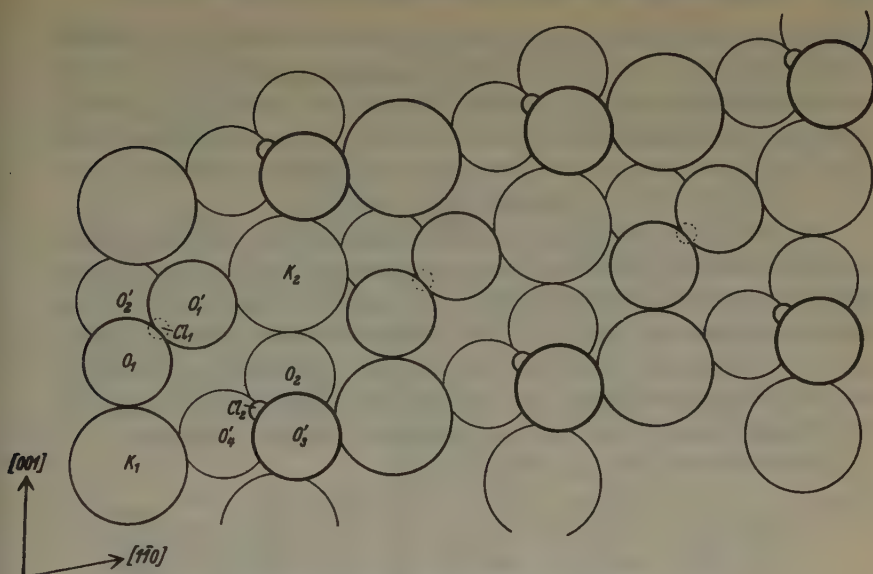


Fig. 4. Struktur einer Spaltgrenzfläche (110) von  $KClO_3$ .  
(Gezeichnet ist eine Schicht von der Dicke  $\varrho = 1$ .)

Liganden des komplexen Anions ragt, wie durch die gezeichnete Umrißstärke der Kugeln angedeutet ist, je ein  $O^{2-}$ -Ion,  $O'_3$  der gewählten Bezifferung, stärker, je eines eines anderen Komplexes,  $O_1$ , kaum merklich über das Niveau der gewählten »Spaltfläche« ( $K_1 \sim Cl_2$ ) heraus. Wiederum tiefer nach innen gelegene Ionen sind durch stufenweise schwächere Umrandung sinngemäß gekennzeichnet.

Die von Mooney (4) für das Kaliumpermanganat angegebene

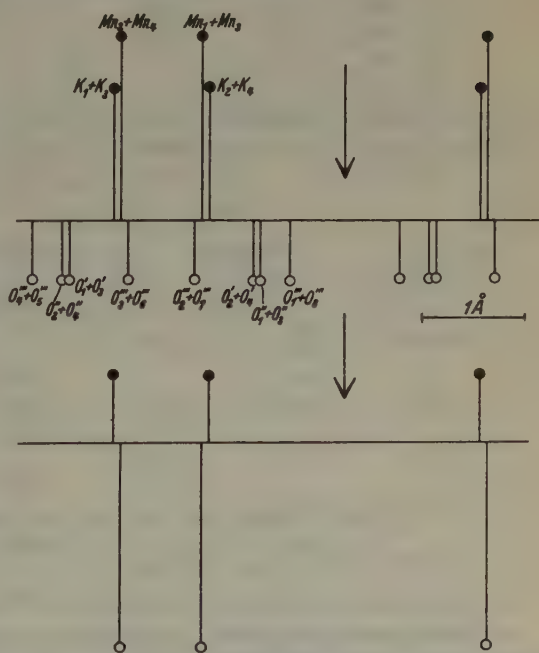


Fig. 5. Massenbelastung und Ebenenfolge für (240) von  $KMnO_4$ .



Struktur ist der von  $BaSO_4$  nach James-Wood sehr ähnlich, die verzeichneten Punktlagen für die  $O^{2-}$  wohl mit etwas größerer Unsicherheit behaftet. Doch wurden sie insgesamt für die der vorigen völlig gleiche Auswertung versuchsweise benutzt. Der im weiteren zutage tretende Erfolg scheint zu zeigen, daß doch schon mit großer Annäherung auch die feineren Elemente der Struktur gefaßt sind<sup>1)</sup>.

Das Ergebnis der für (210) von  $KMnO_4$  durchgeführten Rechnungen kann ohne weitere Erläuterung in entsprechenden Tabellen und Figuren hierunter zusammengestellt werden. Zur zweiten Tabelle gehört das Belastungsschema der Fig. 5, in dem insbesondere wieder auf die Spaltlagen zu achten ist. Alle hier behandelten Spaltflächen sollten sich übrigens, nebenbei bemerkt, in der gleichen Weise elektronenoptisch »aufgeraut« erweisen wie die von Kalkspat nach den Versuchen von F. Trendelenburg und O. Wieland (8).

$KMnO_4$ .	$\Gamma_1 : K_1$	[ 0,06, 0, 0,46]	$\Gamma_{13} : O_1''$	[ 0,26, 0, 0,49]
	$\Gamma_2 : K_2$	[ 0,44, 0,5, -0,16]	$\Gamma_{14} : O_2''$	[ 0,24, 0,5, -0,49]
	$\Gamma_3 : K_3$	[ 0,56, 0, 0,34]	$\Gamma_{15} : O_3''$	[ 0,76, 0, 0,01]
	$\Gamma_4 : K_4$	[- 0,06, 0,5, 0,66]	$\Gamma_{16} : O_4''$	[- 0,26, 0,5, -0,01]
	$\Gamma_5 : Mn_1$	[ 0,18, 0, 0,67]	$\Gamma_{17} : O_1'''$	[ 0,19, 0,22, 0,80]
	$\Gamma_6 : Mn_2$	[ 0,32, 0,5, -0,67]	$\Gamma_{18} : O_2'''$	[ 0,34, 0,72, 0,20]
	$\Gamma_7 : Mn_3$	[ 0,68, 0, -0,17]	$\Gamma_{19} : O_3'''$	[ 0,69, 0,78, 0,70]
	$\Gamma_8 : Mn_4$	[- 0,18, 0,5, 0,17]	$\Gamma_{20} : O_4'''$	[ 0,81, 0,28, 0,30]
	$\Gamma_9 : O_1'$	[ 0, 0, 0,61]	$\Gamma_{21} : O_5'''$	[ 0,34, 0,28, 0,20]
	$\Gamma_{10} : O_2'$	[ 0,5, 0,5, -0,61]	$\Gamma_{22} : O_6'''$	[ 0,19, 0,78, 0,80]
	$\Gamma_{11} : O_3'$	[ 0,5, 0, -0,11]	$\Gamma_{23} : O_7'''$	[ 0,81, 0,72, 0,30]
	$\Gamma_{12} : O_4'$	[ 0, 0, 0,5, 0,11]	$\Gamma_{24} : O_8'''$	[ 0,69, 0,22, 0,70]

 $KMnO_4$ .

Ebenensatz (210).

Nr.	$\varrho$ in $\frac{210}{\varrho \varrho \varrho}$	Teilgitter in $\frac{210}{\varrho \varrho \varrho}$	Abstand $\Delta \varrho$ ( $\varrho = 1 \sim 3,557 \text{ \AA}$ )	Bemerkungen
1	-0,10	$\Gamma_{20} (O_4''')$ $\Gamma_{21} (O_5''')$	0,08	
2	-0,02	$\Gamma_{14} (O_2'')$ $\Gamma_{16} (O_1'')$	0,02	
3	0,00	$\Gamma_9 (O_1')$ $\Gamma_{11} (O_3')$	0,12	
4	0,12	$\Gamma_1 (K_1)$ $\Gamma_3 (K_3)$	0,02	außen ↑ »Grenzebene« (210)
5	0,14	$\Gamma_6 (Mn_2)$ $\Gamma_8 (Mn_4)$	0,02	

1) Für die Struktur von  $RbBF_4$  geben inzwischen J. L. Hoard und Virg. Blair (J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 1985) grundsätzlich gleiche Atomanordnung und sehr ähnliche relative Parameterwerte.  $RbBF_4$  hat dabei  $a_0 = 9,07 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 5,60 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 7,23 \text{ \AA}$ .



mit Ionen beiderlei Ladungssinns (von mehr als einem Teilgitter  $\Gamma$ ) besetzte, wiederum wellige »Ebenen«, über die gleichfalls, gemäß der Kugelpackungsdarstellung, gewisse Liganden der Anionkomplexe mehr oder weniger stark herausragen (Fig. 7, völlig entsprechend der früheren Fig. 4 für  $KClO_3$ ).

Es sei noch auf folgendes aufmerksam gemacht. Für den Idealfall der  $ABX_4$ -Struktur, daß das Ion  $K_3$  nicht die Lage  $0,34 - 0,16 = 0,18 c$ , sondern  $\frac{1}{4}c$  besitzt (vgl. Fig. 2b), wäre die Gitterrichtung  $[K_1 - K_3]$  genau diejenige von  $[102^\wedge 210] = [\bar{2}41]$  mit  $\delta = [1\bar{2}0]^\wedge [\bar{2}41] = 14^\circ 13\frac{1}{2}'$ . In Mooneys Struktur ist  $[K_1 - K_3]^\wedge [1\bar{2}0] = 10^\circ 20\frac{1}{2}'$ . Es entzieht sich derzeit der Beurteilung, ob hierin Hinweise auf Parameterkorrekturen gegeben sind<sup>1)</sup>. Das Ergebnis der hier geschilderten Verwachsungen spricht nicht dafür.

## 3.

Welche Folgerungen erlaubt die bisherige Analyse des Feinbaus der fraglichen Struktur- und Grenzebenen zu ziehen? Zunächst scheint sie uns zu der Erkenntnis zu führen, daß die Auffassung einer Kation-Simultanebene der Verwachsung, die sich ja zudem der genannten komplizierten Gittermaschen bedienen muß, die Tatsachen nicht richtig auslegen würde.

Fügen wir noch die folgende Zwischenbetrachtung ein! Bei  $KMnO_4$  enthält zwar die primitive Gittermasche von  $\Gamma_1$  ( $K_1$ ) in (210) noch ein zweites  $K'$  ( $K_3$ ) eines anderen Teilgitters  $\Gamma$ . Dies führt aber auch nicht zu dem vielleicht erhofften Ausweg: Zwar sind das primitive Parallelogramm in (110) von  $KClO_3$  und die von je zwei  $K'_1$  und  $K'_3$  in (210) von  $KMnO_4$  so gebildete Masche quasi-ident im Sinne Royers (vgl. Fig. 2), wie die folgenden Zahlen dies noch einmal zusammengestellt zeigen,

$KClO_3$	$KMnO_4$
$c_0 = 7,085 \text{ \AA}$	$c'_0 = 7,41 \text{ \AA}$
$d_{110} = 7,265 \text{ \AA}$	$d_{[K_1-K_3]} = 7,43 \text{ \AA}$
$c_0^\wedge d_{110} = 102^\circ 24\frac{1}{2}'^2)$	$c'_0^\wedge d_{[K_1-K_3]} = 100^\circ 20\frac{1}{2}'^2)$

Doch führt das zu keiner neuen Deutungsweise. Denn bei  $KMnO_4$  überdecken diese Maschen die Ebenen (210) nicht lückenlos. Man hat vielmehr nur parallel  $[001]$  gelegene Streifen derartiger an-

1) Es ist übrigens  $[3\bar{6}1]^\wedge [1\bar{2}0] = 9^\circ 35\frac{1}{2}'$ .

2) Es liegt der Wert von  $[001]^\wedge [1\bar{1}0]$  für  $KClO_3$  fast genau in der Mitte zwischen den beiden gerade oben besprochenen Winkeln bei  $KMnO_4$ , nämlich  $[001]^\wedge [\bar{2}41]$  und  $[001]^\wedge [K_1 - K_3]$ .

einandergereihter Maschen, abwechselnd in »Zwillingsstellung« zueinander.

Wir sind also bis jetzt noch zu keiner vollständigen und befriedigenden Deutung für die beobachtete Verwachsung gelangt — es sei denn die eingangs genannte, widerspruchsvolle —, obwohl die einschlägigen Kriterien angewendet scheinen.

Die Lösung zum Verständnis des Verwachsungsmechanismus liegt in der sich folgerichtig anschließenden bedeutsamsten Feststellung, die man beim aufmerksamen Vergleich der Feinstruktur beider Grenzflächen (vgl. Fig. 4 und 7) weiterhin macht. In der Grenzfläche (110) von  $KClO_3$  sind schwach zickzackförmige Ionenketten  $+ - + - + -$  ungefähr von der allgemeinen Richtung  $[1\bar{1}0]$  vorhanden; solche Ketten liegen einander parallel und, in Richtung  $[001]$  gemessen, um  $c_0 = 7,085 \text{ \AA}$  abständig. Die stärkere Feldwirkung dieser Ionenketten nach außen gegenüber ähnlichen, aber viel stärker zickzackförmig gebrochenen Ketten von der Richtung  $[001]$  ist schon aus dem Bild der Ebenenbelastung ablesbar; die morphologische Entwicklung der  $KClO_3$ -Kristalle, das überstarke Hervortreten der Basis, der zwei Ketten  $[110]$  parallel liegen, gegenüber der zugehörigen Fläche des »Pseudorhomboeders«, erscheint zunächst als die natürliche Folge. Für (110) wird das Bestimmende der Richtung  $[110]$  unterstrichen durch ein System paralleler, zwischengeschalteter Ionenketten in etwas tieferer Lage, deren Außenwirkung, da sie bei der lockeren Struktur durchaus nicht abgeschirmt sind, nicht vernachlässigt werden darf (ins Bild der Wirkungsradien übersetzt: beträchtliche Anteile ragen frei und ungestört in das »ideale« Grenzflächenniveau — Ebene durch die Zentren der  $K'$  der oberen Ketten — herein). Dies alles ist das für (110) Charakteristische der Deformation des Kalkspatstrukturtypus. Im Lichte der Stranskischen Theorie der Wachstumskinetik betrachtet, ist durch diese kristallchemisch bedingte Deformation aus einer »vollständigen« Fläche ein etwas abgewandelter Typus entstanden. Die »Fläche« besitzt nebeneinander gelagerte, doch schon etwas geknickte Ionenketten  $+ - + - + \dots$ , in tieferer Lage zwischen ihnen gleiche, doch mit den Ladungen schachbrettartig versetzte, deren angedeutete Außenwirkung so einprägsam in dem Nigglishen Bilde der  $\Delta$ -Schicht gekennzeichnet werden kann.

Demgegenüber zeigt die Struktur der Grenzfläche ( $2\bar{1}0$ ) von  $KMnO_4$  das folgende Bild: Die kürzesten Bindungsrichtungen eines Kations zu zwei benachbarten Anionkomplexen und umgekehrt, letztere Ladungen im Massenzentrum vereinigt gedacht, sind jeweils sehr an-



genähert  $[1\bar{2}0]$ , sowie eine Richtung, die gegen  $[001]$  um etwa  $(R - 19^\circ)$  geneigt ist. Als charakteristisches Strukturelement erscheinen aber Zusammenfügungen zu parallel gelagerten Ionenketten wie vorher; ihre allgemeine Richtung ist offensichtlich die früher schon besprochene Richtung  $[K_1 - K_3]$  bzw.  $[K_3 - K_1]$ , d. i. also angenähert  $[\bar{2}41]$  und  $[\bar{2}\bar{4}\bar{1}]$ . Aber es liegen hier keine unendlich fortlaufenden Ketten vor,

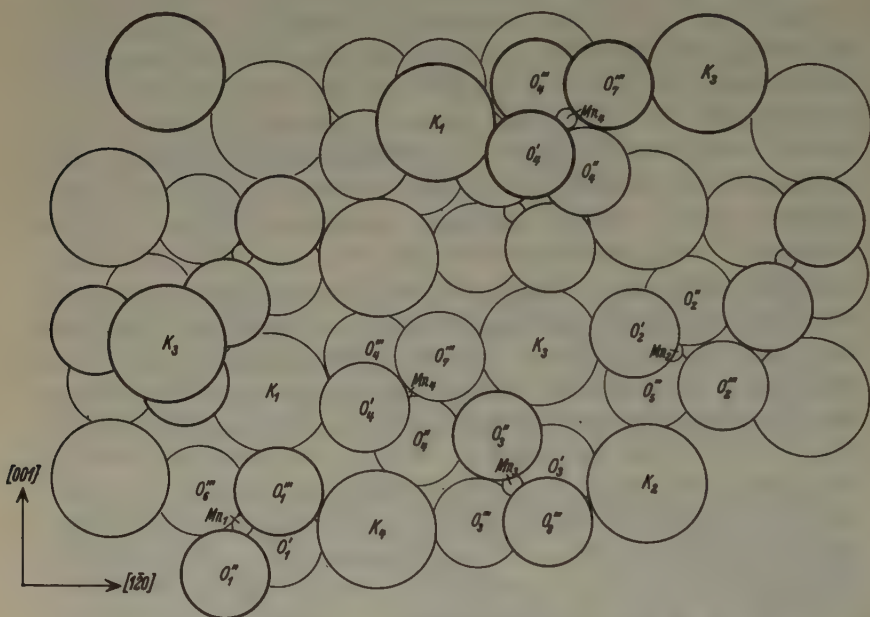


Fig. 7. Struktur einer Spaltgrenzfläche  $(\bar{2}10)$  von  $KMnO_4$ .

(Gezeichnet ist eine teilweise abgedeckte Schicht von der Dicke  $\varrho = 1$  (Fig. 6!); Blickrichtung ist die der Normalen der Fläche  $(\bar{2}10)$ , die als Auflagefläche insbesondere mit  $(110)$  von  $KClO_3$  zu vergleichen ist. Je stärker der Umriß der gezeichneten Ionenkugel, um so mehr nach dem Innern zu liegt das dargestellte Ion. Von der innersten Schicht (unterste Lage in Fig. 6) sind nur wenige Ionen gezeichnet.)

sondern diese brechen je nach zwei Ionenpaaren ab und sind um etwa  $c/4$  in Richtung  $[\pm c]$  jedesmal versetzt. Die Ketten laufen einander jeweils, wiederum in  $[001]$  gemessen, im Abstand  $c_0 = 7,41 \text{ \AA}$  parallel. — Man kann wie bei  $KClO_3$  strukturell wichtige Ionenverkettungen von zickzackförmigem Verlauf in Richtung  $[001]$  ausfindig machen. Sie weisen am Anionkomplex hier eine gleich stärkere Einknickung auf. Ebenso liegen in den breiten Rillen zwischen den erstgenannten Kettenstücken jeweils in tieferem Niveau analoge zweipaarige

Stücke von ebensowenig vernachlässigbarer Außenwirkung, die das Bestimmende dieses Strukturelements für die Grenzfläche wiederum unterstreichen. Dabei liegen diese einzelnen Kettenstücke jeweils ziemlich genau in der Verlängerung eines der ersten Art (in der Projektion auf (210) gesehen) und verbinden richtungsmäßig so scheinbar je zwei solcher miteinander. — So gesehen, ist der Feinbau der Grenzfläche (210) von  $KMnO_4$  im Lichte der Stranskischen Theorie ganz ähnlich dem von (110) bei  $KClO_3$ .

Als bestimmend treten demnach für den strukturellen Charakter der beiderseitigen Grenzflächen fortlaufende oder unterbrochene Ionenketten  $+ - + - + \dots$  je einer Richtung und von sehr ähnlichem Parameter in gleicher Anordnung zueinander hervor. Analoge quasiüdente Gittermaschen lassen sich daraus nicht aufbauen. Bei dem einen der Teilhaber der Verwachsung kann man, wie schon oben gezeigt, nur gewissermaßen in Zwillingsstellung zueinander befindliche, abwechselnde Maschenstreifen dieser Art parallel  $c$  ausfindig machen.

Wie hat man sich nun auf Grund der geschilderten strukturellen Verhältnisse den Vorgang des orientierten Aufwachsens vorzustellen?

Wir nehmen die allgemeinen Vorstellungen über die einer Keimbildung vorausgehende Adsorption an einer kristallinen Grenzfläche und die besonderen über die polare Ionenadsorption an der Grenzfläche des vorgegebenen Ionengitters zu Hilfe; über sie ist gerade an anderer Stelle (6) zusammenfassend berichtet. Eine zweidimensionale Netzebenenkeimbildung im Sinne Volmers dürfte hier offenbar nicht vorliegen. Vielmehr wird sich aus einem mehr oder weniger »starren kondensierten Film«, wie ihn auch Stranski bei seinen Überlegungen benutzte, schließlich ein geordneter Bereich des Aufwachsenden entwickeln: Es handelt sich um eine deutliche »Keimwirkungskatalyse« der Grenzschicht (110) von  $KClO_3$ , deren bestimmendes Element für eine Anlage von Ionenketten  $\sim [241]$  des  $KMnO_4$  das geschilderte Ionenkettensystem  $[110]$  ist.

Man kann Vorgänge dieser Art als eine ausgesprochene »eindimensionale Keiminduktion« auf Grund einer entsprechenden Struktur-analogie bezeichnen. Durch diese Bezeichnung soll dann sogleich ausgedrückt werden, daß eine Gittermaschenanalogie nach Art vollständiger Flächen im Sinne Stranskis oder gemäß Royer oder, wie bei »Simultanebenen« Spangenberg's, makroskopisch unter Umständen

nur vorgetäuscht wird und nicht die »dynamische« Begründung für den Vorgang darstellt<sup>1)</sup>.

Unsere Überlegungen hatten ferner, wie man wohl sieht, als Ausgangspunkt eine gewissermaßen ideale »gleichförmige« Fläche im Sinne Stranskis, nach seiner Bezeichnungsweise eine Fläche  $(110)_1$  von  $KClO_3$ . Auf feinere Unterschiede des Anlagerungsprozesses bei verschiedenartiger Konfiguration dieser Trägerfläche, wie sie ja auch gerade durch den angenommenen Spaltvorgang erzielt werden wird, als  $(110)_2$ ,  $(110)_3$ ,  $(110)_4$  usw., kann hier nicht eingegangen werden. Das Grundsätzliche für unsere Fragestellung wird dadurch nicht berührt. Ebenso dürfen wir uns hier auf die kurze Bemerkung beschränken, daß wir stets grundsätzlich die Erscheinungen an der idealen »Fläche« besprechen. Erhöhte Induktionswirkung von Kanten, besonderer Einfluß von Konkavitäten (Spaltabbrüche!) beziehen sich nur auf den Ort von Vorgängen und die statistische Reihenfolge ihres Ablaufes, nicht auf das hiererstherauszuschälende Wesen dieser Vorgänge selbst.

An sich kann die Feinstruktur der Grenzfläche  $(210)_{Pm}$  offenbar genau so mittels Ionenkettenstücken  $[241]$  statt mit  $[241]$  beschrieben werden. Doch kann dieses zweite System für die Deutung der beobachteten Verwachsung als einer Ionenketteninduktion (nach Adsorption) durch das einsinnige System  $[110]$  in  $(110)_{CM}$  nicht in Frage kommen.

Das hindert naturgemäß aber nicht, daß bei dem Auswachsen des einmal orientierten Keims bis zu sichtbaren Größenordnungen die Ketten  $[241]$  die gleiche wachstumskinetische Bedeutung erlangen könnten.

Die eingangs angedeutete Unstimmigkeit ist nun geklärt. Das Verwachsungsgesetz ist kristallonomisch offenbar überhaupt nur mit einem aus der vorangehenden Strukturanalyse ersichtlichen Fehler angebbar. Es muß aber jetzt anders als vorher und wie folgt lauten:

$$\frac{[K_1 - K_3]_{Pm}}{[241]_{Pm}} // \frac{[110]_{CM}}{[110]_{CM}} \text{ oder auch angenähert}$$

Die Stellung der auf  $(110)_{CM}$  aufgewachsenen Kriställchen von  $KMnO_4$  ist eine einzigartige. Dies ist auch experimentell beobachtet. Makrokristallographisch war das bisher einleuchtend, da, um etwa mit O. Mügge (vgl. (6)) zu sprechen, hier mehr von der Symmetrie der be-

1) Zuerst verwendeten Spangenberg-Neuhaus, l. c., diesen Begriff. Das, worauf sie ihn abstellten, die Verwachsung nur »nach einer Kante  $[uvw]$ «, hat sich bis jetzt wohl nicht eindeutig verwirklicht gefunden. Doch besteht enge Berührung mit den weiter unten beschriebenen Erscheinungen und ihrer Deutung.

herbergenden Fläche nicht gefordert ist. Das muß aber auch fein-  
strukturell gedeutet werden können. Eine eindimensionale Struktur-  
analogie, wie soeben aufgezeigt, läßt dies ohne weiteres noch nicht ver-  
stehen. Warum ist also die aus der gefundenen Stellung durch Drehung  
um die Grenzflächennormale um  $180^\circ$  entstehende nicht auch möglich?  
(Auf diese Weise kann man die Frage nämlich am zweckmäßigsten  
klären.) Erst wenn auch dies auf der Grundlage des hier gemachten  
Vorschlages begründet werden kann, erscheint diese Theorie der Ionen-  
ketteninduktion genügend gesichert.

Die Projektionen der fraglichen Ionenketten auf die Verwachsungs-  
ebene geben schematisch dieses Bild:

$KClO_3$  (110)

erhaben:  $a_{a_1}^{(1)}$  . - + - + . . ↗

vertieft:  $b_{a_1}$  . . + - + - . . ↗

Polare Adsorption (im Sinne der Festlegung an einem bestimmten, ener-  
getisch ausgezeichneten Punkt im kondensierten Film) erlaubt demnach  
für den aufwachsenden Kristall folgende Anlage:

über der erhabenen

»Mikrokante«  $(a_a)^{(1)}$  . + - + - . . ↗ das hieße also:  
zurücktretend (konkav)

in der Rille:  $(b_a)$  . - + - + . . ↗ erhaben (konvex)

bei einer in möglichst dichter Packung erfolgenden Anlagerung.

Demgegenüber findet man in  $(\bar{2}\bar{1}0)$  bei  $KMnO_4$ , sinngemäß der Fig. 7  
entnommen, die Ionenkettenstücke:

$KMnO_4$  ( $\bar{2}\bar{1}0$ )

erhaben (außen):  $a_{a_1}$  + - + - ↗

konkav (Rille):  $b_{a_1}$  - + - + ↗

und, nach Drehung um  $180^\circ$  um die Flächennormale, in der inversen  
Richtung

erhaben (außen):  $a'_{a_1}$  - + - + ↗

konkav (Rille):  $b'_{a_1}$  + - + - ↗

1) Symbol zur Vereinfachung für die weitere Besprechung; Index  $g$  von  
»Gitter«,  $a$  von »adsorbiert«.



Diese schematischen Bilder würden gerade die zweite, im Experiment nicht beobachtete Stellung als die plausible, strukturell begründete erscheinen lassen. Der Widerspruch wird aber behoben, wenn man die wirklichen Raumbeanspruchungen der Ionen und ihre relativen Lagen innerhalb der zickzackförmig gegen die Projektionsebene verlaufenden Ketten beachtet; schon das einfache Überdecken von Pausen der projizierten Netze verhilft anschaulich zu der richtigen Erkenntnis. Natürlich muß man diese Betrachtungen dann am einfachen »Kontaktbezirk« (vgl. (6)) durchführen. Wegen gewisser lehrreicher Folgerungen sei auch dies noch im einzelnen vorgeführt.

1. Bringt man in diesem Sinne  $a_{a_1}$  zur Deckung mit  $a_{a_1}$ , — es kann ohne nennenswerte Deformationen ein großer Kontaktbezirk in den erhabenen Ketten entstehen —, so fallen die Ionen der inneren Ketten  $b_{a_1}$  dann schon fast an den Rand des Potentialfeldes des polaren Ladungssinnes der darunter liegenden Ketten  $b_{a_1}$ ; sie »passen« also schlecht. Doch stört dies nicht, im Sinne einer Verhinderung der Keimbildung, da sie von jenen übermolekulare Entfernung besitzen. Die Rillen des Trägers wären unmittelbar unbesetzt. Die so gekennzeichnete gegenseitige Lage beider Gitter kann als »erlaubt« angesehen werden.

2. Umgekehrt scheint der Versuch einer möglichst dichten Packung im Kontakt nicht zu einer erlaubten Lage zu führen. Schon die Kettenform weist dies aus. Es wären dann ja zu decken  $b_{a_1}$  mit  $a_{a_1}$ ,  $a_{a_1}$  mit  $b_{a_1}$ . Oder man müßte schon den bewährten Grundgedanken ganz aufgeben und durch die polare Adsorption etwa vorbereitete starke Verlagerungen (Deformationen) in beiden Ketten zu Hilfe nehmen. Praktisch aber wäre dann wohl mindestens dieser Fall dem ersten gegenüber kaum konkurrenzfähig!

3. Man kann schließlich noch einen anderen Versuch machen. Dann sind alle Möglichkeiten erschöpft. Man denke sich (vgl. Fig. 6) für das auflagernde Gitter die bisher erste Lage mit den Ketten  $a_{a_1}$  weg und die Ketten  $b_{a_1}$  in die Rolle der äußersten versetzt, entsprechend die nächste Lage mit den versetzten ähnlichen Ketten  $a_{a_1}^*$  als zweite berücksichtigt. Die nun erhabenen Ketten  $b_{a_1}$  passen gut in die Rillen mit  $b_{a_1}$ , die  $a_{a_1}^*$  zwar, wie oben, schlecht auf die  $a_{a_1}$ ; man kann aber diese Möglichkeit immerhin nicht von der Hand weisen, zumal ein Einrücken dieser in etwas weiterem Abstand befindlichen Ionen unter Deformationen und Spannungen erfolgen könnte; die polare Adsorption hat solche schon vorher gewissermaßen an diese Plätze gebracht.

Für die Feinstruktur der Kontaktschicht der aufwachsenden  $KMnO_4$ -Kriställchen gewinnt man hieraus das folgende Bild: Zwischen

zwei Typen der Aufwachsung als »Entwicklung« gewisser Bereiche der polar adsorbierten Ionen zu einem bestandfähigen orientierten Keim kann nicht entschieden werden. Es ist möglich, daß eine recht dichte Packung dabei erzielt wird; dann müssen erhebliche Störungen in der Kontaktschicht in Kauf genommen werden. Oder ein Keim entwickelt sich aus mehreren parallel gelagerten Ketten größeren Abstandes; damit ist eine Lückenbildung in Gestalt von Rillen verbunden<sup>1)</sup>. Die aufgewachsenen Kriställchen müßten dann recht locker haften (vgl. (6)).

Wir untersuchen jetzt noch die theoretischen Möglichkeiten für die Aufwachsung der inversen Stellung. Legt man wieder in der Absicht einer dichten Anlagerung  $a'_{\sigma_2}$  auf  $b_{\sigma_1}$  und  $b'_{\sigma_1}$  auf  $a_{\sigma_2}$ , was also aus der schematischen, projizierten Kettenform so plausibel wirkt, so zeigen sich in Wahrheit dieselben Lageschwierigkeiten wie vorher für die Ionen je eines Kettensystems bei guter Deckung des anderen in bezug auf die unterliegenden gleich- und ungleichsinnigen Potentialbereiche. Im Grunde zeigt sich dieselbe Wirkung übrigens in dem nicht deckbaren Zickzackgang der Ionenketten  $+ - + - \dots$  nach [001]. Ein Auswachsen zu einem stabilen Keim aus der adsorbierten Schicht erscheint daher gerade nicht plausibel. Deckung von  $a'_{\sigma_2}$  etwa auf  $a_{\sigma_1}$  erscheint aus dem Grundgedanken nicht sinnvoll und erfolglos. Einen gleich schlechten Erfolg zeitigt nur der Versuch, in Analogie zu dem oben besprochenen dritten Fall mit einer anderen Außenschicht von  $KMnO_4$  zu arbeiten. — Die inverse Stellung läßt sich demnach theoretisch als völlig unwahrscheinlich erweisen. Da das Experiment in gleichem Sinne entscheidet, so scheint damit zugleich die Bewährung des Grundgedankens der Ableitungen aufgezeigt. Man lernt daraus, daß in der Tat die starken, gedanklich konstruierbaren Deformationen, um den einen oder anderen der unwahrscheinlichen Fälle etwa noch zu retten, nicht möglich sind. Die Ionenketten, ihr richtungsmäßiger Verlauf und ihre feinere Gestalt dazu bestimmen den Erfolg.

I. N. Stranski (10) hatte nachzuweisen gesucht, daß an einer »unvollständigen« Oberfläche vom Typus (110) von  $NaCl$  die erste Anlage die eines Ionenpaares in der Rille senkrecht zur Zonenachse, d. i. der Richtung der Ionenketten, ist. Das Wachstum der Ketten (richtiger jetzt Doppelketten) mußte nach wie vor in der Richtung der Achse erfolgen. Berücksichtigt man dieses Ergebnis und bedenkt zugleich, daß die Struktur unserer Grenzfläche der jener immer-

1) Wie weit die »Lückenbildung« wirklich reell ist, vgl. S. 136.

hin wachstumskinetisch weitgehend ähnlich ist, so müßte versucht werden, aus einem Ionenpaare, wobei immer je eines über einer Rille und eines über einer erhabenen Kette von  $KClO_3$  angesetzt zu denken ist, in entsprechender Weise die Entwicklung eine Doppelkette [241] als Anfang eines bestandfähigen, orientierten Keims zu begründen. Hier scheint der längst angezeigte inverse Zickzackverlauf der Ketten [001] als Ionenfolge  $+ - + - \dots$  bei beiden Kristallarten die Undurchführbarkeit dieses Verfahrens aufzudecken. Zwar kann man theoretisch (vgl. Fig. 4 und 7) gerade wegen dieses Verlaufes eine [001]-Kette polar decken. Doch begegnet dann schon in der zweiten benachbarten die früher beobachtete Ladungsversetzung, die die Entwicklung eines stabilen Keims zunichte macht.

Es steht dies nur in Übereinstimmung mit dem bereits früher hervorgehobenen Zurücktreteten der Bedeutung der Ionenketten nach [001]. Aber auch die bestimmenden Ketten [241] verlaufen zickzackförmig und tragen zur  $\Delta$ -Schicht bei. Darin läge ein Hinweis, daß Stranskis Ergebnis an (110) von  $NaCl$  nicht allgemeingültig zu sein braucht, vielmehr auch eine Paar-Anlage in der Richtung der maßgebenden Ketten erfolgen kann. Damit sind dann auch unsere bisherigen einfacheren Überlegungen als berechtigt erwiesen.

Für die Vertiefung der Erkenntnis ist von Wert auch der um-

gekehrte Aufwachsversuch. Statt des Kaliumpermanganats wurde als Trägerkristall dabei das isomorphe Bariumsulfat gewählt; es hat den Vorzug, daß es farblos und durchsichtig ist und an den natürlichen Kristallen leicht gute und große Spaltflächen herzustellen erlaubt. Das Mikrophoto der Fig. 8 zeigt das Ergebnis. Es bestätigt das angegebene Gesetz der gegenseitigen Orientierung. Auf der höher symmetrischen Wirtfläche beobachtet man, makrokristallographisch gesprochen — abgesehen von der auch hier verbreiteten Verzwillingung nach (001) — die zwei spiegelbildlich mög-

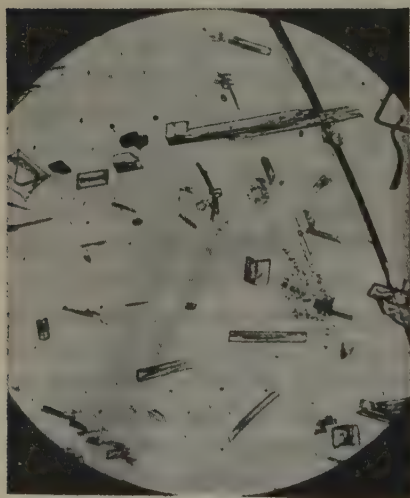


Fig. 8. Regelmäßige Aufwachsung von  $KClO_3$  auf (210) von  $BaSO_4$ .

lichen Stellungen der aufgewachsenen Kriställchen des Kaliumchlorats.

Auch dies muß wieder feinstrukturell verstanden werden können. Macht man zur Kontrolle die umgekehrte Überdeckung der beiden Grenzflächennetze, so zeigt sich dann in der Tat eine schöne Bestätigung der oben hierüber ausgeführten Gedanken. Jetzt tritt für die Trägerfläche  $(210)_{Pm} = BaSO_4$  auch das zweite System  $[\bar{2}4\bar{1}]$  in sein Recht. Es »induziert« demgemäß auf der Fläche  $(210)$ , um es noch einmal genau zu unterscheiden,

ein Kettenstück  $\sim [\bar{2}4\bar{1}]$  eine Kette  $[1\bar{1}0]$  der aufwachsenden  
Grenzfläche  $(\bar{1}\bar{1}0)_{Chl}$ ,

ein Kettenstück  $\sim [\bar{2}4\bar{1}]$  eine Kette  $[1\bar{1}0]$  der aufwachsenden  
Grenzfläche  $(110)_{Chl}^1$ .

Bei der feinstrukturellen Vergleichung erkennt man dann hier auch — man muß das zweckmäßig mit beweglichen Pausen selbst ausführen, was sehr lehrreich ist —, daß am wahrscheinlichsten die erhabenen Ketten des Trägers die induzierenden sein müssen und dann Lücken im früher dargelegten Sinne entstehen.

Als einen Beweis für die Ionenketteninduzierung darf man wohl auch die Beobachtung buchen, daß bei diesem Aufwuchsversuch gewöhnliche Basistafeln des Chlorats mit den Richtungen  $[110]$  parallel den gekennzeichneten  $[\bar{2}4\bar{1}]$  auf  $(210)_{Pm}$  aufliegen, z. T. sogar gesetzmäßig verwachsen mit Kristallteilen der obigen Aufwuchsstellungen, was keiner zwillingmäßigen Beziehung entspricht. Auch die Figur läßt an einigen Stellen deutlich derartiges erkennen. — Das Verwachsungsgesetz könnte in diesem Fall makrokristallographisch (statisch) benannt werden als

$$(001)_{Chl} // (210)_{BaSO_4}, [110]_{Chl} // [001]_{BaSO_4},$$

wieder mit zwei — auch beobachteten — Stellungen. Dynamisch begründet ist es demgegenüber wiederum durch  $[110]_{Chl} // [\bar{2}4\bar{1}]_{Pm}$  und  $[\bar{2}4\bar{1}]_{Pm}$ . Das umgekehrte Versuchsergebnis ist in makroskopischen Dimensionen mit dem Permanganat selbst bei der S. 144 geschilderten Gewinnung anomaler Mischkristalle zufällig in zwei seltenen Fällen beobachtet, also

$$(210)_{Pm} // (001)_{Chl}, [001]_{Pm} // [110]_{Chl}.$$

---

1) Aufwachsende Fläche ist, auf den Bau der orientierten Gesamtstruktur gesehen, tatsächlich diese Fläche und nicht etwa die spiegelbildliche Fläche  $(1\bar{1}0)$  (mit deren Außenseite!!).



Man darf aus dieser letzten Erfahrung nur wieder lernen, wie tolerant bei diesen Verwachsungen verfahren wird. Denn der Vergleich der Grenzebenen zeigt zwar, makrokristallographisch,

$$\text{Chlorat: } [110]^\wedge [1\bar{1}0] = 2 \cdot 50^\circ 14\frac{1}{2}' = 100^\circ 28\frac{1}{2}'$$

$$\text{Permanganat: } [001]^\wedge [\bar{2}41] = 90^\circ + 10^\circ 20\frac{1}{2}' = 100^\circ 20\frac{1}{2}'$$

und die schon bekannten, bisher benutzten Parameterdaten. Feinstrukturell gesehen aber hat ja doch die gleiche Ionenkette  $[110]$  des Chlorats nicht genau die gleiche Lagerung und energetische Bedeutung innerhalb eines  $(001)$ - und eines  $(110)$ -Gitterebanensystems. Es wirft dies ein bezeichnendes Licht auf die feineren Bewegungsmöglichkeiten, insbesondere Rotation von Komplexen, zunächst innerhalb der Adsorptionsschicht: Es wird noch die Bildung verschiedener »Keime« ermöglicht, nachdem auf Grund einer nur ähnlichen Strukturlage in der Grenzebene des Trägers die erste Anlage einer Ionenverkettung, also eine örtliche Festlegung induziert war. Die Ausbildung eines kleinen Basiskeims wird dann, wie man etwa durch Vergleich der Fig. 7 und 10 leicht übersehen kann, dadurch wesentlich gefördert, daß parallele Ketten gerade in dem passenden Abstand angelegt werden können wegen

$$d_{110(CM)} = 7,265 \text{ \AA} \sim c_0(Pm) = 7,41 \text{ \AA}.$$

Auf halbem Abstand werden dabei Zwischenketten angelegt, deren Ladungen beim Deckversuch intakter Netze verhältnismäßig wenig gegenüber polar geladenen der Rillenkettens von  $(210)_{Pm}$  versetzt sind, im Aufwuchsversuch sich daher der Keimschicht unter nur geringfügigen Deformationen und Spannungen einpassen werden. Eine »eindimensionale« Struktur analogie genügt also wahrhaftig, wie sich durch dies alles nur noch mehr bekräftigt, als Ausgangspunkt des von der Unterlage im weiteren unabhängigen Keimwachstums. Eine einzige Tatsache belegt demnach bei genauem Überdenken eine Anzahl von mehr oder weniger sicheren Vermutungen über atomistische Eigenschaften der Kontaktschicht auf Grund anderer Erfahrungen und Überlegungen, worüber man an anderer Stelle (6) nachlesen möge.

#### 4.

Auf der so gewonnenen Grundlage verlohnt es sich, die bisherigen Angaben über die regelmäßige Verwachsung beider Salze vermittels der beiderseitigen Basisflächen zu überprüfen.

Der Ebenensatz von  $(001)$  ergibt bei Kaliumchlorat das Belastungsbild der Fig. 9a<sup>1)</sup>, die Grenzschicht die sinngemäße Pro-

1) Zwecks Vergleichs wiederum pro doppelte Elementarmasche.

jektion der Fig. 10 (mit  $K_2$ ,  $Cl_1$ ). Wieder tritt die Spaltbarkeit außerordentlich charakteristisch heraus; ihre Strukturlage ist eingezeichnet. Hinsichtlich der Feldwirkung einer Spaltgrenzfläche (001) fällt wohl nur scheinbar die Entscheidung über den vorliegenden »Typus« hieschwerer. Zwar liegt schließlich das Attraktionszentrum des Anions genügend tief, um, in bezug auf das  $KMnO_4$ , von einer Kationen-»Simultanebene« mit der kleinen primitiven Gittermasche  $a_0 \cdot b_0 \cdot \text{\AA}^2$  sprechen zu können. Die kürzeste Bindungsrichtung  $Kt - An$  bildet schon einen,

wenn auch mäßigen, so doch nicht mehr vernachlässigbaren Winkel mit [110], der Diagonalrichtung dieser Masche. Wie wenig aber doch der Einfluß der Anionen dabei insgesamt zu vernachlässigen ist, zeigt wieder besonders gut die Kugelpackungsdarstellung in Fig. 10; je zwei Liganden des Anionkomplexes ragen dabei sehr stark in die Kationenebene herein. Es handelt sich überhaupt nur um eine stärker deformierte und stärker wellige  $Kt - An$ -Ebene des Typus (100) von  $NaCl$  mit Schachbrettverteilung, und man hat demgemäß auch hier zickzackförmige Ionenketten der allgemeinen Richtung [110] als das maßgebende Flächenstrukturelement anzusehen, dieselben Ionenketten also, mit denen wir es bisher zu tun hatten. Auch aus der bekannten Kristallmorphologie muß man zu diesem Schluß gelangen. Die in der Fig. 10 noch angedeutete darunterliegende nächste Schicht (mit  $K_1 - Cl_2$ ) kommt offenbar für eine Außenwirkung nicht mehr in Betracht.

Nicht unwichtig für das Weitere ist die Frage, wie man sich etwa auf der Grundlage der Stranskischen Entwicklungen das Wachstum

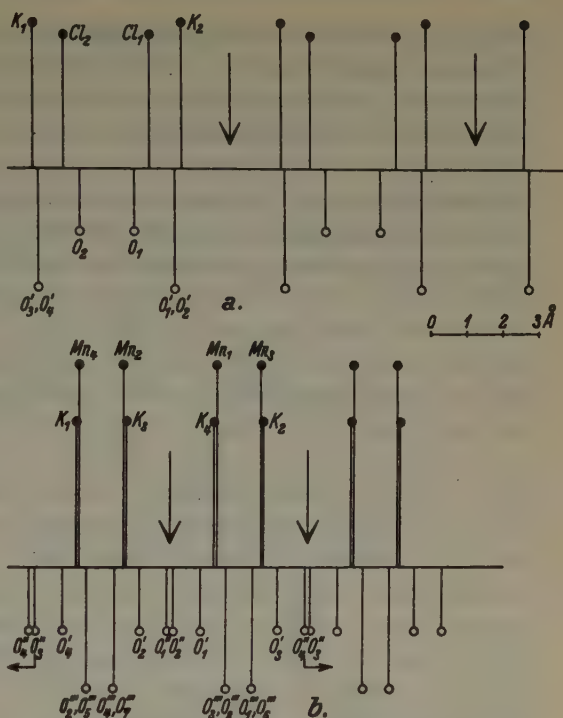


Fig. 9. Massenbelastung und Ebenenfolge von (001) bei  $KClO_3$  (a) und bei  $KMnO_4$  (b).

der (001)-Fläche bei  $KClO_3$  vorzustellen hat. Der erste Schritt, das Wachstum einer Ionenkette, wobei hier sicherlich an die Aneinanderreihung von Ionenpaaren zu denken ist, läßt sich bei dem vorliegenden Deformationstypus der »vollständigen« Fläche offenbar nach mehreren Möglichkeiten bewerkstelligen. Über deren energetische Wahrscheinlichkeiten soll ohne eingehendere Rechnungen nach Art derer von Stranski nichts ausgesagt werden. Daß nur geringe energetische Unterschiede bestehen werden, läßt sich hier aber wohl voraussehen. Wirklich

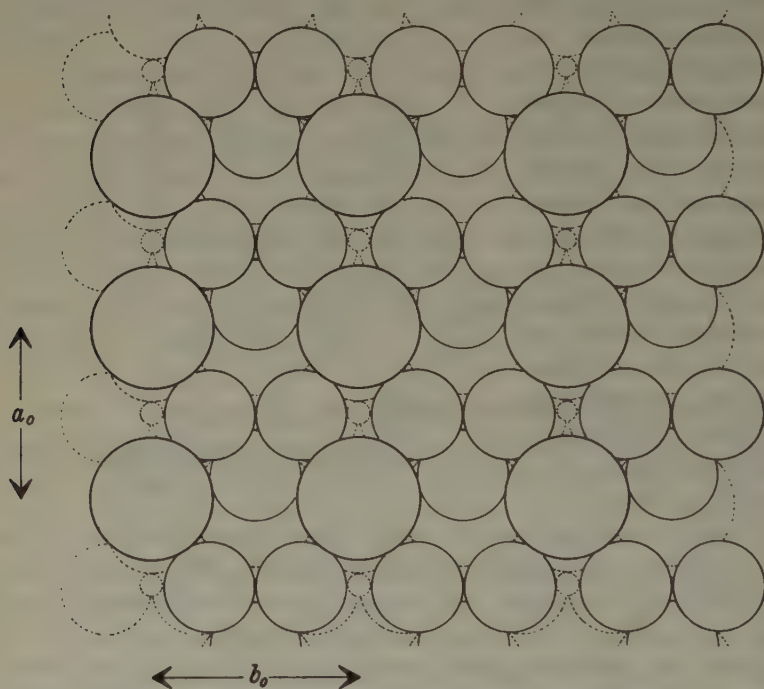


Fig. 10. Struktur einer Grenzfläche (001) von  $KClO_3$ .

eintreten werden diese verschiedenen Ereignisse gewiß sämtlich an der »zackigen« Oberfläche. Es ist klar, was wir meinen: Die Entwicklung nach Ketten aneinandergereihter Ionen kann sowohl nach den Grundrichtungen  $[110]$  als auch nach  $[100]$  und  $[010]$  vor sich gehen. Dabei kommen, wie schon die Projektion der Struktur auf (010) bei Zachariasen, l. c., zeigt, ein Kation der ersten Schicht, nur wenig verschoben, über ein Anionloch der vorhandenen Grenzebene und ein Anion über ein Kation derselben zu liegen.

Bei (100) von Steinsalz hat nach der Theorie das Auswachsen

einer Gitterebene zahlreiche Energieschwellen zu überwinden. Jedesmal, wenn neben einer fertigen eine neue Kette angelegt werden soll, findet dies statt. Hier liefert eine solche Schwelle zu gleicher Zeit mehrere Möglichkeiten, die energetisch wenig unterschieden sind. Für die Statistik der realen Wachstumsschritte an einer solchen wachsenden Fläche scheint uns dies zu einer Verschiebung des Tatbestandes gegenüber jenem einfachen Grundereignis bei (100) von  $\text{NaCl}$  zu führen. Im Mittel wird hier eine solche Schwelle überhaupt vermieden. Immer findet der Ausbau der Gitterebene nur mittels des »Schritts am halben Kristall« statt. Praktisch bedeutet das eine geradezu unbegrenzt leichte Ausdehnung nach allen Seiten hin. Man darf hierin die Ursache für die bei  $\text{KClO}_3$  bekannte Ausbildung extrem dünner Kristallblättchen nach (001) bei erheblichen makroskopischen Dimensionen in der Ebene der Blättchen sehen.

In diesem Zusammenhang sei hinsichtlich der in reiner Lösung auftretenden Skelettbildungen von  $\text{KClO}_3$  die Beobachtung herausgestellt, daß diese als Achsen die Richtungen [100] und [010] zeigen. Auch die tafligen, dünnen basischen Blättchen lassen dann noch oft ein entsprechendes massives, rechtwinkliges Gerüst erkennen, während in dem Bereich der Wachstumssektoren von {110} ein lockerer Bau mit zahlreichen, vielfach schichtigen Mutterlaugeneinschlüssen auftritt. Dasselbe beobachtet man oft bei den mit  $\text{KMnO}_4$  angefärbten anomalen Mischkristallen. Offenbar kann also bis in makroskopische Dimensionen sogar ein vermehrtes »Wachstumsstreben« nach den Richtungen [100] und [010] gegenüber den strukturellen Grundrichtungen [110] zutage treten!

Bei Kaliumpermanganat weist das Belastungsbild der Fig. 9b je ein Kation und ein Anionzentrum fast in die gleiche Ebenenlage. Betrachten wir etwa, nach unserer Anordnung und Zählweise, eine solche Ebene mit  $K_1 \cdot Mn_4$  als Spaltgrenzebene (001), so ragen (Kugelpackungsdarstellung! — vgl. Fig. 11<sup>1)</sup>) wieder von den Sauerstoffliganden je zwei, hier  $O'_4$  und  $O''_4$ , stark darüber hinaus. Kürzeste Bindungsrichtung  $Kt - An$  ist fast genau [120]. Doch ist die Anordnung so, daß keine durchlaufenden Ionenketten gebildet werden; vielmehr erkennt man zickzackförmig gebrochene Ionenketten [040], im Abstand  $a_0$  einander parallel verlaufend. In den rillenhaften Lücken liegen etwas tiefer analoge Ketten von gleichem Verlaufe (hier  $K_3 - Mn_2$ )<sup>2)</sup>, doch mit

1) Man sieht wieder aus dem Innern gegen die Grenzfläche; außen liegen die gestrichelten Ionen.

2) Die voll umrandeten Kugeln, Umrandungsstärke nach Höhenlage. Nur die besprochene Doppelschicht ist gezeichnet.



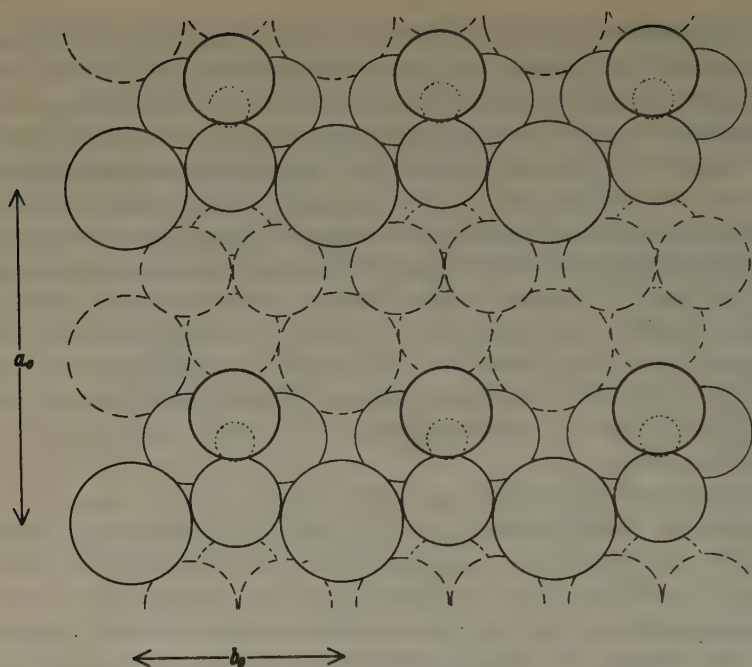


Fig. 11. Struktur einer Grenzfläche (001) von  $KMnO_4$ .

gegen die vorigen verwendeten Ligandentetraedern (Gleitspiegelung (001) mit  $a/2$ ) und von bedeutsamem Anteil wiederum an der Gesamtfeldwirkung der Grenzfläche ( $\Delta$ -Schicht!).

Wie würde, atomistisch betrachtet, eine solche Fläche (001) von  $KMnO_4$  wachsen? Eine eigentliche zweidimensionale Keimbildung erfolgt nicht, da die Fläche nicht als vom »vollständigen« Typ angesehen werden kann. Anlage aus der Adsorptionsschicht heraus führt offenbar vornehmlich zur Ausbildung zickzackförmiger Ionenketten [010]. Entsprechende Beobachtungen wie oben für  $KClO_3$  sind gelegentlich anderer Untersuchungen (16) bei Ansätzen zu Skelettwachstum für verschiedene Salze  $ABX_4$  aus der Perchloratfamilie gemacht. Für regelmäßige Verwachsungen mit anderen Kristallarten dürfte daraus der Schluß zu ziehen sein, daß eine Tendenz, den Richtungen [120] parallele Ionenketten als erste bestimmende Anlage zu schaffen, demgegenüber mindestens sehr stark zurücktritt.

Trotz der Formanalogie der ebenen Netze und ihrer Quasiidentität in den beiden (001)-Ebenen liegen nach allem, wachstumskinetisch betrachtet, keine ganz gleichen Wachstumstendenzen vor. Es

scheint daher der Schluß unumgänglich, daß die behandelte Verwachsung je nach der Richtung des Geschehens dynamisch verschieden zu beschreiben sein werde.

Ist  $KClO_3$  der Träger der Verwachsung, so entwickelt sich aus dem adsorbierten Film des Teilhabers ein orientierter Keim nach seinen Gesetzen, zumal diese Tendenz vom Träger durchaus unterstützt werden kann. Der erste »Keim« ist fraglos eine eindimensionale Kette, ein zickzackförmiges Auf und Ab von Ionen + und — längs  $[010]$ . Die beiden theoretischen Möglichkeiten der »Anlage«, der kristallonomischen Einrichtung gegen das Trägergitter, die zu diskutieren durchaus einmal zweckvoll sein kann, praktisch hier unterscheiden zu wollen, hat aus verschiedenen Gründen, die wir gerade an anderer Stelle behandelten (6), wenig Sinn. Es ist nämlich so: Entweder ein erstes Paar  $K - (MnO_4)$  wird nach polarer Adsorption »angelegt« (eingrichtet) durch eines der Grenzebenen  $[ClO_3]$  —  $K$ , d. h. kristallonomisch richtungsmäßig  $\sim [110]_{Ch}$ . Die daraus entwickelte Kette  $[010]_{Pm}$  hätte dann einen definierten Winkel gegen  $[010]_{Ch}$ . Dieser Winkel ist theoretisch  $1^\circ 17\frac{3}{4}'$ . Die andere gedankliche Möglichkeit: Der adsorbierte Film entwickelt sich derart zum Keim von  $KMnO_4$ , daß unter molekularen Deformationen und Auftreten von Spannungen die erste »gerichtete« Kette parallel liegt  $[010]_{Ch}$ . Das letztere ist »wahrscheinlicher«<sup>1)</sup>, da im ersten Kontaktbezirk wenigstens ein derartiger Einfluß der Unterlage anzunehmen ist. Praktisch, beim Wachsen des Realkristalls, ist der Unterschied überhaupt vernachlässigbar bzw. nicht ermittelbar. Welches weite Intervall von Fehlorientierungen gegenüber der theoretischen Lage da überhaupt auftritt und selbst mit den groben, bisher hier angreifenden Methoden ermittelt wird, wurde gerade an Verwachsungen im Typus  $ABX_4$  gezeigt. Allerdings konnten in günstigen Fällen beide Möglichkeiten als statistisch bevorzugte Ereignisse in Erscheinung treten und erkannt werden (6).

Im Sinne dieser Betrachtungen können wir also das von Buckley gegebene Orientierungsgesetz anerkennen und bestätigen; ja, eine »richtende« Wirkung von  $[110]$  tritt praktisch gegen die von  $[010]$  zurück. Beobachtet wird demgemäß eine einzige Aufwachsstellung. Nach anderen solchen wurde hier systematisch nicht gesucht.

Die dargelegten Strukturbeziehungen der beiden Grenzebenen lassen es dabei als möglich oder gar wahrscheinlich erscheinen, daß sich bei der Aufwachsung von  $KMnO_4$  auf  $KClO_3$  längs  $(001)$  eine eigen-

1) Wenn man den zuerst beschriebenen Vorgang nicht überhaupt als theoretische Spitzfindigkeit ansehen und praktisch unausführbar halten will!

artige Zwischenschicht entwickelt, die gewissermaßen mehr an Ionen  $K'$  und  $[MnO_4]'$  enthält, als zum Aufbau der ersten Kristallschicht notwendig sind. Man kann sie als überzählige adsorbierte bzw. eingeschlossene Bausteine bezeichnen. Das Gleiche dürfen wir auch für die Aufwachsung auf (110) annehmen (vgl. S. 127, Anm. 1). Auch dort werden auf Grund der Adsorption eine gewisse Zahl von Ionen  $K'$  und  $(MnO_4)'$  in den Rillen festgehalten sein, die bei dem Zusammenschluß benachbarter erhabener Ketten zu Keimen nicht beseitigt und eingeschlossen werden, auf diese Weise natürlich zu neuen Störungen in der Keimschicht Veranlassung gebend. Wegen der Löslichkeit des Trägergitters werden nun bei einem solchen Vorgang auch stets eine gewisse Zahl beweglicher Ionen  $(ClO_3)'$  in der Mutterlauge vorhanden sein. Die entstehende Kontaktschicht mag daher des weiteren einen eigenartigen Mischcharakter besitzen. Ionenkettenstücke beider Art dürften nebeneinander gelagert sein, intimste Verwachsungen subkolloidaler Größenordnungen, fast nach Art eines echten oder wenigstens eines Grimmschen Mischkristalls bildend.

Wächst andererseits das Chlorat auf dem Partner auf — praktisch wurde das wieder mit  $BaSO_4$  statt  $KMnO_4$  durchgeführt (Mikrophoto der Fig. 12) —, so ist nun der spezifische Einfluß des Baus der Unterlagefläche nicht unterdrückt. Hier erscheint die bevorzugte »Richtung« des Aufwachsens nach [010] ohne weitere Erläuterung als vorherrschend und bestimmend. Es gibt nur eine Orientierung von  $KClO_3$  auf (001) von  $BaSO_4$ .

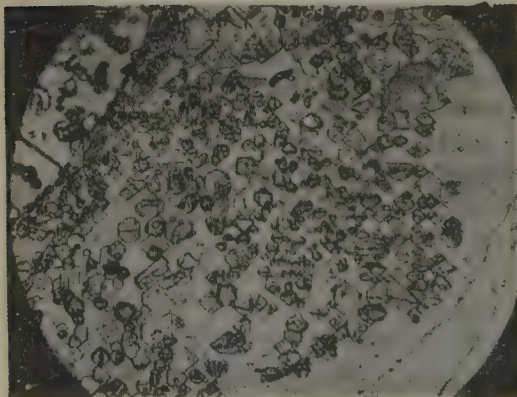


Fig. 12. Regelmäßige Aufwachsung von  $KClO_3$  auf (001) von  $BaSO_4$ .

Was die makroskopische Symmetrie ferner erwarten läßt, wird auch beobachtet: zwei Stellungen der aufgewachsenen monoklinen Kriställchen, zueinander spiegelbildlich in bezug auf (010). Im mikroskopischen Bild (Fig. 12) erkennt man die beiden Stellungen am besten an der Lage der fast durchgängig einseitigen Abstumpfung der Rhomben parallel [010]. Sie

entspricht der oben liegenden Fläche der Form  $\{101\}$ , die erklärlicher-weise meist allein zur Ausbildung gelangt. — Wie ist feinbaulich zu deuten, daß diese eindimensionale Keimanlage längs  $[010]$  zu zwei derart symmetrisch gelegenen Strukturen auszuwachsen vermag? Es ist offenbar die Unsymmetrie des Anionkomplexes  $[ClO_3]$ , die je nach der zufälligen ersten Anlage des Ligandendreiecks, vielleicht auch in Abhängigkeit von der Stellung der gerade nach außen liegenden Anionentetraeder der Trägerfläche, für den Weiterbau nach der einen oder anderen Seite sorgt. In grundsätzlich gleicher Weise muß auch die verbreitete und häufig als innige lamellare Verwachsung auftretende Verzwillingung des Chlorats nach der Basis zu verstehen sein (vgl. Zachariasen, l. c.).

## 5.

Die vorangehenden Überlegungen haben die folgende grundsätzliche Bedeutung.

Die Theorie der regelmäßigen Verwachsungen von L. Royer (7) forderte die Quasiidentität der ebenen Netze der beteiligten Verwachsungsebenen. Dabei brauchen die Gittermaschen nicht primitiv zu sein. Gewisse überzählige Bausteine sind zulässig, nur muß die Anordnung dann bei Ionengittern nicht derart sein, daß beim Über-einanderdecken beider Netze innerhalb des zu betrachtenden, mehr oder weniger kleinen Kontaktbezirks die Ionen innerhalb des Bereichs gleich-sinnigen Potentials zu liegen kommen. Die Theorie war an mehr oder weniger hochsymmetrischen Netzen empirisch entwickelt und erprobt. K. Spangenberg und A. Neuhaus haben später, zurückgreifend etwa auf das von Royer auch wieder behandelte Verhalten von  $NaNO_3$  den isomorphen Kristallen der Kalkspatgruppe gegenüber, für Ionengitter die Bedeutung der Gitterlinien, in diesem Fall als Ionenketten  $+ - + - \dots$ , vor der Maschenkonfiguration (Winkel) besonders herausgehoben. Doch fand dieser Gedanke keine folgerichtige Auswertung für die allgemeine Theorie.

Der Übergang zu niedriger symmetrischen Verhältnissen sollte nun hier zeigen, daß die formale Geometrie jener »statischen« Theorie unvollkommen ist und der Ergänzung bedarf. Selbst dort, wo sie die Erscheinung makrokristallographisch richtig zu beschreiben vermag — das ist bei hoher Symmetrie meist der Fall —, bietet sie nicht einmal eine richtige Erklärung, wenn man darunter zugleich ein anschauliches Verständnis der Dynamik des Geschehens verstehen will; ist sie doch nicht in Einklang mit den wachstumskine-



tischen Belangen nach den Vorstellungen der modernen Theorien, die sich auf die Atomistik dieser Grenzflächenvorgänge gründen.

In diesem Sinne schien die eingehende Feinstrukturanalyse der beteiligten komplizierteren und niedrig symmetrischen Grenzflächen — die wirksame „Fläche“ hat eine gewisse endliche Dicke ( $\Delta$ -Schicht) — und ihre Beziehungsetzung zu Keimanlage (Orientierung) und Wachstumskinetik der »Keime« von Wert, um die vertiefte »dynamische« Betrachtungsweise zu erhärten. Im vorliegenden Fall ergab sich dabei sogar die Umformulierung eines »Gesetzes« nach der statischen Auffassung. Es gibt nicht einmal immer Maschengesetzmäßigkeiten im Sinne der statischen Theorie. Das Urelement des Aufwachsungsvorgangs war im vorliegenden Fall heteropolarer Gitter das Verhalten der Ionenkette (bzw. eines Ionenpaares). Mit einem größeren Recht als in der bisherigen versuchsweisen Anwendung des Begriffs kann man hier dann von einer »eindimensionalen Struktur analogie« sprechen, wenn man damit zum Ausdruck bringen will, daß diese das bestimmende Element auch in der Ebene ist. Nicht immer führt sie, wie man sah, zu einer vollkommenen zweidimensionalen Struktur analogie, dennoch zu einer orientierten Aufwachsung. Den »Netzen« kommt also jedenfalls, dynamisch gesehen, nicht die ihnen in der statischen Theorie allgemein zugeschriebene Bedeutung zu. Ob sie diese wenigstens für manche »unvollständige« Flächen, sonderlich die wachstumskinetisch noch ungeklärten »Simultanebenen«, bewahren werden, darüber konnte hier nichts ausgesagt werden. Das System  $KClO_3$  —  $KMnO_4$  erlaubte nur, schwach deformierte »vollständige« und ihnen im Verhalten noch recht ähnliche Flächen zu untersuchen.

## 6.

Die vorliegenden Untersuchungen scheinen uns noch in anderer Hinsicht von allgemeinerer Bedeutung zu sein, für Fragen des Aufbaus der »anomalen« Mischkristalle; deren Beziehungen zu den regelmäßigen Verwachsungen als deren besondere genetische Variante gewissermaßen in neuerer Zeit zuerst von K. Spangenberg und A. Neuhaus (l. c.) wieder aufgegriffen waren.

Nur an zwei unscheinbaren Stellen wird von H. E. Buckley (1) (11) angemerkt, daß  $KMnO_4$  in das Chlorat »in fester Lösung« eingehe. Offenbar ist dies aus Anfärbung der Wirtkristalle geschlossen. In der Tat färben sich in  $KMnO_4$ -haltigen Lösungen wachsende Kristalle von  $KClO_3$  rosa an. Die wichtige und interessante Frage ist die

nach dem Charakter dieser »Mischkristallisationen«. Eine echte Mischkristallbildung ist nach unserer Auffassung in diesem System nicht möglich. Es liegt weder eine »Isomorphie im engeren Sinn« der beiden Salze vor noch kann irgendeine der durch die moderne Kristallchemie aufgedeckten Möglichkeiten einer »Isomorphie im weiteren Sinn« dafür in Anspruch genommen werden. Es handelt sich vielmehr um ein typisches und angesichts der im folgenden noch kurz zusammengestellten experimentellen Befunde besonders klares und schönes Beispiel für »anomale Mischkristalle« (vgl. (6)).

Der behandelte Fall liegt gewiß nicht einfach. Man sieht sich hier einem Grenzfall gegenüber, in dem die begrifflich sauber geschiedenen Typen erscheinungsmäßig verschwimmen. Auf Grund der besonderen Eigenheiten dieses Systems mag die Entscheidung anderer daher gar anders ausfallen. Die folgenden Ausführungen sollen unsere eigene grundsätzliche Anschauung kurz erläutern. Eine röntgenographische Untersuchung soll die Verhältnisse im System  $KClO_3$ — $KMnO_4$  demnächst weiter überprüfen.

Nur für isomorphe Körper (isomorph im weitesten Sinn) gilt der Satz: Wenn in zwei Strukturen für je zwei Ebenen von ähnlicher Neigung zueinander eine zweidimensionale Strukturanalogie besteht, dann haben insgesamt die beiden Strukturen eine dreidimensionale Analogie und bilden demgemäß echte Mischkristalle. Für die aus wäßrigen Lösungen zu erhaltenden bleihaltigen Kaliumchloridkristalle, die »ein einem homogenen Mischkristall analoges Verhalten« zeigen, glaubten M. Mehmel und W. Nespital (12) die folgende Zwischenlösung vorschlagen zu können. Diese Forscher fanden ebenso in zwei Gitterebenen eine solche Analogie von zwei Kristallarten, des Wirts  $KCl$  und eines eingelagerten hydratischen Doppelchlorids. Sie nahmen hinsichtlich der Einbauart dieser Gastkomponente Gitterblöcke molekularer Dimensionen an, die gut in das entsprechende Blockwerk des Wirts passen.

Überprüft man eine solche Anschauung von der wachstumskinetischen Seite her, so sollte man das Unbefriedigende dieser Lösung erkennen. Ist es aber zu einer inselhaften molekulartigen Bildung der Gastkomponente gekommen, selbst in statistischer Verteilung — die Figur bei Mehmel-Nespital idealisiert auf regelmäßige Ordnung hin —, dann ist es zudem schon vorbei mit der definitionsmäßigen Homogenität des echten Mischkristalls. Man soll in der Tat zweckmäßigerweise selbst diesen Grenzfall molekularer Einlagerung im Wirtgitter, der, gemessen am wirklichen Wachstumsvorgang, doch nur einen nicht erreichbaren Idealzustand darstellt, mit zu den anomalen Mischkristallen

rechnen, wiewohl theoretisch die Zweiphasigkeit umstritten sein mag. Gewiß erscheint dieser Vorschlag weniger gesucht, wenn es sich nicht um eine mehrmals zweidimensionale Strukturanalogie handelt. Aber wie wir schon früher (6) sahen, sollten selbst die Grimmschen Mischkristalle »isomorpher« Komponenten vom Typus  $KMnO_4 - BaSO_4$  aus physikalischen Ursachen nach den wachstumskinetischen Ansätzen von Kossel-Stranski keinen echt mischkristallartigen Bau (im Sinne der bisherigen Definition) mehr besitzen.

Die besonderen Umstände, die im vorliegend bearbeiteten System die Beantwortung der Frage nach der Einbauart der Gastkomponente  $KMnO_4$  im Wirtgitter  $KClO_3$  (und umgekehrt) schwieriger gestalten, sind offenbar. Ist zwar der chemische Bautypus verschieden, so leiten sich doch beide durch eine recht ähnliche Deformation vom gleichen strukturellen Grundtypus ( $NaCl$ ) ab. Die einander entsprechenden kleinsten Raumbereiche sind aus den beobachteten regelmäßigen Verwachsungen bekannt; es sind bei  $KMnO_4$   $\{001\} \cdot \{210\}$ , bei  $KClO_3$  das Pseudorhomboeder  $\{001\} \cdot \{110\}$ . Beide Kristallarten haben ferner das Kation gemeinsam, und der Raumbedarf der beiden Anionen, von gleicher Ladungsmenge, ist sehr ähnlich, wie die bisherigen Darlegungen über jene die Verwachsungen bestimmenden Ionenketten bewiesen. Dieses System rückt daher wachstumsgenetisch recht in die Nähe der Grimmschen Mischkristalle. Und da die energetische Begründung für deren nicht echt-mischkristallartigen Aufbau im Sinne Stranskis sowie die Forderung eines molekülartigen Zusammenfindens von Bausteinen hier fortfallen, so kann unter Berücksichtigung des Toleranzprinzips insbesondere ernstlich daran gedacht werden, gerade hier doch noch eine echte Mischkristallbildung anzunehmen.

Was uns, unbeschadet der beabsichtigten röntgenographischen Untersuchungen, dennoch auch hier den Typus der anomalen Mischkristalle als vorliegend annehmen läßt, beruht auf den jetzt zu beschreibenden Überlegungen und Erfahrungen.

Grundsätzlich muß sich eine dreidimensionale Strukturanalogie wachstumskinetisch für sämtliche wachsenden Kristallflächen eines Mischsystems in gleicher Weise auswerten. (Die Frage von relativen Konzentrationsunterschieden für verschiedene Flächenlagen ist davon unberührt; ihr sei hier weiter nicht nachgegangen.) Ist das nicht der Fall, wie eindeutig beispielsweise bei vielen selektiven Kristallanfärbungen zu beobachten ist, so kann es sich nicht um einen mischkristallartigen Einbau handeln. Es ist dies von Bedeutung für das Grundsätzliche des »Sanduhrbaus«, worüber bisher keine einheitliche Mei-



nungsbildung zu erzielen war. Dies soll an anderer Stelle eingehender behandelt werden.

Was ergibt sich nun hierzu praktisch im System  $KClO_3 - KMnO_4$ ?

Von besonderer Bedeutung sind offenbar diejenigen Flächenarten, hinsichtlich deren Buckley, l. c., zur Frage der »Trachtbeeinflussung« Erfahrungen sammelte. Was zunächst die Orthodomen anbelangt, so zeigt die Durchrechnung für die Form  $\{101\}$  — in den Einzelheiten kann das hier nicht weiter vorgeführt und durch gleich anschauliche Projektionsbilder wie früher erläutert werden — statisch behandelt, die Ähnlichkeit der folgenden polymeren rechtwinkligen Gittermaschen:

$$\begin{array}{ccc}
 & (101) & \\
 KClO_3 & & KMnO_4 \\
 b_0 = 5,58 \text{ \AA} & \sim & b_0 = 5,72 \text{ \AA} \\
 3 d_{101} = 3 \cdot 7,05 \text{ \AA} = 21,15 \text{ \AA} & \sim & 2 d_{101} = 2 \cdot 11,73 \text{ \AA} = 23,46 \text{ \AA} \\
 & \text{mit } \Delta d = 2,31 \text{ \AA} \sim 10\% .
 \end{array}$$

Dies will an sich bei komplizierten Strukturen wie den vorliegenden nicht mehr allzuviel besagen. Der Ebenensatz zeigt bei  $KClO_3$  abwechselnde Dubletts von  $Kt$ - und  $An$ -Schichten, bei  $KMnO_4$   $Kt$ -Schichten, die mit welligen  $Kt - An$ -Schichten abwechseln. Die Betrachtung der  $\Delta$ -Grenzschicht läßt aber erkennen, daß die dynamische Wirkung einer solchen von  $(101)$  des  $KClO_3$  sich gut auffassen läßt als ein System zickzackförmig verlaufender Ionenketten //  $[010]$ , abwechselnd erhaben und vertieft, ganz ähnlich wie vorher bei anderen Flächen. Da ihr Parameter, wie wir schon wissen, fast gleich demjenigen gleichartig laufender Ketten in der Struktur des  $KMnO_4$  ist, so wäre auch hier ohne eine eigentliche Maschenanalogie eine orientierte Keiminduzierung solcher ohne weiteres verständlich. Für die Kontaktschicht wären ähnliche Störungen anzunehmen wie bei  $(001)$ . Als die Keimbildung erleichternd mag dabei angesehen werden, daß bei  $KMnO_4$  in den  $Kt$ - $An$ -Schichten jeweils die zwei Schwerpunkte der Anionkomplexe nach  $[101]$  einen Abstand besitzen, der dem Wert von  $1 \cdot d_{101}$  des  $KClO_3$  sehr nahe kommt.

Mit diesem Ergebnis würde jedenfalls die Erfahrung nicht in Widerspruch stehen. Die verhältnismäßig geringfügige Ausbildung der Flächen an den Kristallen ließ nicht viel beobachten. Aber irgendein Unterschied in der Anfärbung der  $KClO_3$ -Kristalle in der Gegend der Sektoren von  $(101)$  gegenüber der Umgebung ließ sich in keiner Weise wahrnehmen.

Buckley legte der Flächenart  $\{101\}$  größere Bedeutung bei, da ihr angenähert die Ebene von drei Sauerstoffliganden der beiderseitigen Anionkomplexe parallel liegen. Die Feinstruktur der Grenzflächen



ergibt hier ungefähr die gleichen Beziehungen wie bei  $\{101\}$  und führt, dynamisch gefaßt, auf die gleiche Ketteninduktion nach  $[010]$  als das wesentliche Ereignis für den Fall, daß überhaupt eine derartige Grenzfläche von  $KClO_3$  einer Lösung von  $KMnO_4$  zum Wachstum angeboten wird. Doch ist dies praktisch selten der Fall. Bei unseren Kristallisationsversuchen aus gemischter Lösung wurde  $(101)$  kaum beobachtet, jedenfalls auch in keinem Fall Mangel einer Anfärbung im entsprechenden Bereich des wachsenden Wirtkristalls.

Nach Erfahrungen, wie sie z. B. von A. Neuhaus (13) an den angefärbten Salmiakkristallen gemacht wurden, konnte in Erwägung gezogen werden, daß etwa die Sektoren solcher Orthodomen angefärbt seien, ohne daß bei ihnen irgendeine Strukturanalogie von Wirt und Gastkomponente vorlag. Einlagerung der färbenden Partikeln von  $KMnO_4$  konnte nach zahlreichen kleinen Oberflächenelementen der benachbarten Prismenflächen, quasi-»vollständigen« im Sinne von Stranski, wie wir sahen, vermutet werden. Im Anfang der Überlegungen, als insbesondere die Bedeutung der Ionenketten nach  $[010]$  noch nicht so klar erkannt war, wurde ernstlich daran gedacht. Eine solche Deutung erscheint jedoch hier jetzt nicht notwendig und höchstens weniger einfach. Zwar ist zur Erklärung auch der feinstrukturelle Treppenbau der Grenzfläche zu Hilfe genommen; aber die Deutung ist einfacher, die induzierenden Ketten sind andere.

Untersucht man schließlich die Feinstruktur des Ebenensystems  $(011)$  beider Verwachsungsteilhaber, so lehrt die statische Betrachtung, daß die Anlage der Netze bei beiden schon zu unähnlich ist, um eine gegenseitige Orientierung zu gewährleisten. Das monokline Gitter  $\Gamma_m$  des Chlorats hat eine Masche mit den Dimensionen  $a \cdot d_{011} \sin 74^\circ 42\frac{1}{2}' = 4,65 \cdot 9,02 \sin 74^\circ 42\frac{1}{2}' \text{ \AA}^2$ . Jede Kationebene ( $K_1$ ) ist quasi-zentriert durch ein in wenig abweichendem Niveau gelegenes Kation der zweiten Stellung ( $K_2$ ); ebenso ist es mit den Anionen. Es folgen derartige  $Kt$ - und  $An$ -Schichten in ziemlich weitem Abstand aufeinander. — Das Permanganat zeigt zwar eine recht ähnliche Ebenenfolge in  $(011)$ , wobei durch die Lage der Anionliganden eine innigere Verklammerung der polaren Schichten erzielt ist. Doch hat nun jede Gitterebene, etwa die der  $K$ , keinen mit jenen kommensurablen Bau. Hier liegen rechteckige Maschen vor mit  $a \cdot d_{011} = 9,09 \cdot 9,36 \text{ \AA}^2$ , deren lange Seiten in der Mitte (mit geringer Verschiebung //  $[010]$ ) gleichfalls besetzt sind ( $K_3$ ), während im Abstand von etwa  $0,8 \text{ \AA}$  (für die Schwerpunkte!) eine ebensolche Ebene folgt, deren Ionen analog, aber in Zwischen-gitterlinien //  $[100]$  und etwas gegen die  $(100)$ -Projektion verschoben,

angeordnet sind. — Betrachtet man die Verhältnisse aber unter dem Gesichtspunkt der Wachstumskinetik und achtet wieder auf die Struktur der  $\Delta$ -Schicht einer reellen Kristallfläche, so erscheint es sinnvoll, bei  $KClO_3$  das Ganze als einen Aufbau nebeneinandergelagerter, zickzackförmig gehender Ionenketten ( $K_1 - Cl_1 - K_2 - Cl_2 \dots$ ) der allgemeinen Richtung  $[1\bar{1}1]$  aufzufassen. Jeweils zeigen dabei, wie eine lehrreiche Projektion leicht erkennen läßt, die gleich geladenen Ionen eine quasitrigonale Anordnung, allerdings nicht lückenlos, und das polar geladene Ion der nächsten Schicht wird sich etwa in die Mitte darüber setzen. Die Seite des Dreiecks ist  $\sim 4,65 \text{ \AA}$  ( $a_0$ ). Die Grenzflächenstruktur von  $KMnO_4$  ist komplizierter, zwar in gewissen Einzeltönen noch ähnlich, doch zu lokal beschränkt, um eine geeignete überdeckende, polare Ionenadsorption im bisherigen Sinne tatsächlich gewährleisten zu können. Pausendeckversuche nach Art der oben empfohlenen überzeugen wieder davon. Selbst die Dreiecke gleich geladener Ionen sind da, doch in anderer lockerer Anordnung und gegen die Grundkanten verschoben gelagert.

Das Experiment gibt dieser theoretischen Ableitung recht. In den Fällen, wo aus gemischten Lösungen parallel  $a$  verlängerte Tafeln von angefärbtem Chlorat entstehen, an denen dann auch die Flächen  $\{011\}$  als schmale Kantenabstumpfung merkbar entwickelt sind, sind ihre Sektoren deutlich farblos (oder kaum merklich getönt<sup>1)</sup>) gegenüber den übrigen homogen angefärbten Teilen der Kristalle, die im wesentlichen die Sektoren von  $\{110\}$  enthalten («Sanduhrbau»). Damit ist übrigens die allgemein wichtige experimentelle Feststellung gemacht: Wird ein Lösungsgenosse von denjenigen Wachstumsflächen einer Kristallart «aufgenommen», die ihre Tracht in der reinen Mutterlauge bestimmen, so treten die »trachtbeeinflussten« neuen Flächen, die nicht auch den Fremdstoff aufnehmen, nur durch Begünstigung ihrer relativen W.G. auf. In Übereinstimmung damit beobachtet man an den sehr kleinen Kristallen, die bei hastiger Kristallisation auf dem Objektträger entstehen, kaum  $(011)$ . Obiger Satz scheint trivial. Doch ist die Behandlung dieser ganzen Fragen im bisherigen Schrifttum genügend verworren, um diese ganz einfache Formulierung für weitere Betrachtungen einmal als zweckmäßig erscheinen zu lassen. Wahrscheinlich erklären sich alle bisherigen Unstimmigkeiten aus der Tatsache, daß nicht in jedem Einzelfalle die dem obigen Satz zugrunde liegende Erfahrung für jede

1) Wegen der Dünne der Tafeln spielt der Anteil der oben und unten gelegenen Sektoren der Basisflächen selbst mit ihrer »Färbekraft« kaum eine Rolle.

Kristallfläche geprüft und, bejahend oder verneinend, entschieden wurde! Auf dies alles ist in anderem Zusammenhang näher einzugehen.

Buckley schloß aus seinen Studien über die Trachtbeeinflussung, daß das  $MnO_4$ -Ion wohl fähig sei, auf allen Ebenen niederer Indizierung in das Gitter von  $KClO_3$  einzutreten, vielleicht mit größerer Wirkung sogar auf (011) denn auf (110). Wenn dem so wäre, müßte man wohl auch in der Tat von einer (dreidimensionalen) echten Mischkristallbildung sprechen. Unsere Ergebnisse zeigten, wie die Schlußfolgerungen über das Verhalten von (011) verglichen mit dem von (110) hier beweisen, daß Buckleys Annahme gänzlich verfehlt ist und daß die Grundlagen seiner Vorstellungen gerade zu dem entgegengesetzten als dem tatsächlich eintretenden Ergebnis führen.

Aber auch schon ein einfaches und durchaus qualitatives Studium der Kristallisationserscheinungen aus gemischten Lösungen verschiedener Konzentration führt nur zu dem Schluß, daß es sich im vorliegenden System nicht um echte Mischkristalle handeln kann. Man beobachtet da keineswegs einen kontinuierlichen Übergang der Trachten mit entsprechender Farbskala, einem offenbar kontinuierlich veränderlichen Mischungsverhältnis in Abhängigkeit von dem der Mutterlauge entsprechend. Vielmehr erscheinen nur zwei Kristallisationstypen, mehr oder weniger schwach rot gefärbte  $KClO_3$ -Kristalle und undurchsichtige Kristalle von  $KMnO_4$  (von welchem Gehalt an  $KClO_3$ ?! ) von ebenso unverkennbarer Formgebung. In schwach  $KMnO_4$ -haltigen Lösungen bilden sich jene zuerst, später die zweiten, vielfach dabei in orientierter An- bzw. Aufwachsung; in mittleren Konzentrationsbereichen ist es so, daß die ersteren von vornherein intensiver gefärbt sind und an Menge spärlicher auftreten, d. h. in einem früheren Stadium des Auskristallisierens schon die zweiten kommen und dann vergleichsweise größer wachsen; schließlich kehrt sich die genetische Folge des Auskristallisierens um, und der erste Typus sinkt der Menge nach weiter ab.

Skelette von  $KClO_3$  und aus primär skelettartigem Wachstum hervorgegangene Vollkristalle haben oft ein rosa gefärbtes Balkenwerk der Skelettachsen  $a[100]$  und  $b[010]$  und weniger intensiv angefärbte Sektoren von (110). Andererseits gibt es fast farblose Kerne von  $KClO_3$ , die sich erst in den äußeren Zonen allmählich rot anfärben; häufiger geschieht dies dann so, daß wiederum die Gratbahnen der Prismenkanten, nach außen zunehmend keilförmig, stärker rot angereichert erscheinen.



In mikroskopischen Präparaten konnte ferner beobachtet werden, daß die rosa Anfärbung keineswegs immer homogen war. Zuweilen gelang die Feststellung winzig kleiner, kristallonomisch umgrenzter Fleckchen, von wesentlich kräftigerer Färbung, die als  $KMnO_4$ -Kriställchen gedeutet werden dürfen; auch war dann deren Umgebung deutlich weniger stark angefärbt als andere Teile der Kristallplättchen, die eben »homogen« erschienen. Es ist also gerade die Inkonstanz der Bildungsbedingungen derartiger Kristallisationen auf dem Objektträger mit beschränkter Tropfenmenge, es sind die lokalen Schwankungen insbesondere der Übersättigungsverhältnisse auf kleinstem Raum günstig für die Herstellung und Beobachtung solcher Verbindungsglieder der kristallgenetischen Reihe von den makroskopischen regelmäßigen Verwachsungen zu den anomalen Mischkristallen, darunter sonderlich den diluten Kristallanfärbungen. Spangenberg und Neuhaus hatten 1930 bei dem bis dahin bekannten Beobachtungsmaterial als letztes Glied in der Beweiskette für den Wesenszusammenhang beider »die künstlich hergestellte Einlagerung in mikroskopischen Dimensionen« gefordert. Man darf behaupten, daß das hier vorgeführte Beispiel in dieser Hinsicht einen Schritt vorwärts bedeutet.

Gemischte Restkristallisationen, oft in blumenkohlartigen Formgebilden, unter gewissen Bedingungen auftretend, besitzen eine eutektische Struktur, und zwar offenbar eine wahrhaft eutektische im Sinne der Auslassungen von E. Gäckel (14). Sie sprechen ebenso eindeutig gegen die echte Mischkristallnatur unserer Mischprodukte.

Der einzig mögliche Einwand, der Hinweis auf eine Isodimorphie mit Mischungslücke, findet in den experimentellen Erkenntnissen über die beiden Komponenten hier keinerlei Begründung.

Bei der Aufwachsung auf  $BaSO_4$  aus gemischten Lösungen kann der gleiche Unterschied von undurchsichtigen Kriställchen von  $KMnO_4$  (von unbekanntem Gehalt an  $KClO_3$ ) und rosa angefärbtem  $KClO_3$  je nach der gewählten Konzentration in allen Verhältnissen wie vorher gefunden werden. Je höher konzentriert die Ausgangslösung an  $KMnO_4$  ist, um so vollständiger beobachtet man dann, daß jeder anomale Mischkristall an ein wegen der größeren Keimwirkung des Trägers auf das isomorphe Permanganat primär vorhandenes Kriställchen dieses letzteren angeheftet ist und demgemäß der Prozentsatz orientierter Individuen steigt. Dies ist auf (110) viel auffälliger als auf (001). Alles kann bei echter Mischkristallbildung nicht verstanden werden!

Über den Pleochroismus der anomalen Mischkristalle wurden die folgenden wiederholten und unabhängigen Beobachtungen gemacht:



angefärbte Kristalle	$b = c'$ rosa, hellrötlichviolett
von $KClO_3$	$a = a'$ dunkler, violettstichig.

Bei reinen Permanganaten wurde demgegenüber gefunden:

$KMnO_4$	$a$ hellrötlichviolett, Stich ins Rötlichgelbe
	$b$ tiefdunkelviolet
$RbMnO_4$	$a$ violettrosa, Stich ins Rötlichgelbe
	$b$ Stich ins Dunkelviolette.

Es ist theoretisch wohl nicht ganz verständlich, daß die isolierten Kristalle der Permanganate sich danach gerade entgegengesetzt verhalten wie die Summe der nach dem angegebenen Orientierungsgesetz »parallel« gestellten, artgleichen Individuen im Wirt  $KClO_3$ . Da aber in gleichen Präparaten immer auch zahlreiche Kriställchen waren, bei denen keine Entscheidung über die Farbe möglich war, ja zuweilen auch das Umgekehrte schien, wie ja denn die Beobachtung von Pleochroismus bei den Permanganaten überhaupt schwierig ist, so könnte auch ein systematischer Beobachtungsfehler vorliegen.

Die Mischkristallisationen sind übrigens noch nach vielen Monaten chemisch unverändert, rosa durchsichtig bis durchscheinend, während z. B. die gleichzeitig aufgewachsenen Kriställchen der reinen Permanganate infolge Zersetzung längst fleckig trübe und völlig undurchsichtig geworden sind. Man beobachtet hier demnach die gleiche, nur bezeichnenderweise anscheinend viel stärkere Schutzwirkung des Wirts wie bei den Grimmschen Mischkristallen  $BaSO_4 - KMnO_4$ .

Das Ergebnis zeitigt insgesamt noch eine interessante Folgerung. Der aus dem strukturellen Charakter der Grenzflächen abgeleitete Mechanismus der Adsorption und der Keimbildung der Gastkomponente am Wirtgitter zeigt die Möglichkeit der Entstehung eines neuen Typs anomaler Mischkristalle aus gemischter Lösung auf, der bisher nicht berücksichtigt scheint. Es ist dies der Einbau isolierter Ionenpaarketten, von »Fasern« molekularer Größenordnung, geeignet, einen wahrhaft echt-mischkristallartigen Bau weitgehend vorzutäuschen. Umgekehrt ergibt sich die Möglichkeit entsprechend geformter »Lücken« bzw. Störstellen in den Wachstumssektoren verschiedener Flächen, also mit der Betonung bestimmter kristallonomischer (oder angenähert solcher) Richtungen. Es ist das ein Gegenstück zu jenem Typus von »Fremdstoff«einlagerung im Bereich organischer Molekülverbindungen, wie er sich beispielsweise nach den Untersuchungen von K. S. Krishnan und P. K. Seshan (15) in den Systemen Chrysen-Naphthacen und Anthracen-Naphthacen andeutet und der dort weiteste

Verbreitung zu besitzen scheint, der einer flächenhaften Einlagerung von »passenden« Benzolringen bzw. Ringsystemen verschiedener Ausdehnung.

## 7.

Anhangsweise sei erwähnt, daß, wie zu erwarten steht, auch andere Salze des Perchlorattypus (vgl. (16)) der gleichen regelmäßigen Verwachsungen mit  $KClO_3$  fähig sind. Es ist das wieder nur eine Frage der relativen Dimensionen der beteiligten Ionenketten, weniger der Kettenabstände. Das Toleranzintervall kann auf Grund der bisherigen Erfahrung für wässrige Lösungen der Aufwachsenden hier weitgehend vorausgesagt werden. So kann beispielsweise Rubidiumpermanganat  $RbMnO_4$  leicht auf  $KClO_3$  aufwachsen wie auch angefärbte anomale

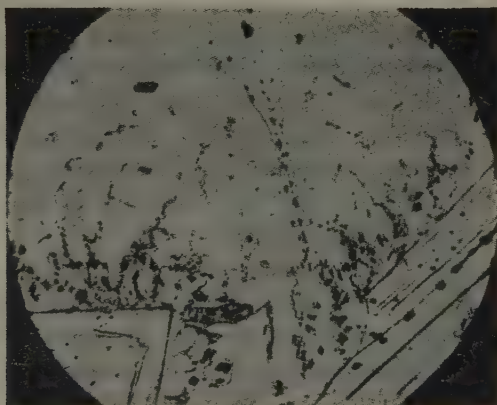


Fig. 13. »Mischkristallisation« im System  $KClO_3$  —  $RbMnO_4$ .

Mischkristalle liefern. Das Mikrophoto der Fig. 13 zeigt das Ergebnis einer derartigen Mischkristallisation auf dem Objektträger. Die großen, zuerst entstandenen, fast reinen und farblosen  $KClO_3$ -Kristalle haben eine gefärbte Außenzone; der Rest des in der Mutterlauge angereicherten, schließlich auskristallisierten Permanganats ist in isolierten Kriställchen z. T. orientiert aufgelagert bzw. noch etwas eingewachsen. Im Bild ist dies wohl nur für (001) deutlich; in gesonderten Experimenten ist jedoch für (110) orientierte Aufwachsung gleichfalls sichergestellt. — Mit Cäsiumpermanganat  $CsMnO_4$  ließ sich keine sichtbare Anfärbung wachsender Kristalle von  $KClO_3$  mehr erzielen; entsprechend gab dieses Salz auch nur noch schwer einen kleinen Anteil orientiert

verwachsener Individuen auf (001) des Chlorats. — Auch Alkaliborfluoride und -perchlorate gaben positive Versuchsergebnisse.

## 8.

## Zusammenfassung der Ergebnisse.

Es wurden regelmäßige Verwachsungen der beiden Salze  $KClO_3$  und  $KMnO_4$  beschrieben und strukturell gedeutet. Dabei wurde über die formal-geometrische Deutung nach der statischen Theorie (L. Royer) mit ihrer Betonung von Gittermaschengesetzmäßigkeiten hinaus zu einer dynamischen vorgeschritten. D. h. es wurde der Versuch gemacht, unter Benutzung der Ansätze moderner Kristallwachstumstheorien (Niggli, Stranski) die Grenzflächenvorgänge wachstumskinetisch zu erfassen und aus ihnen so ein dynamisch begründetes Verständnis der Verwachsungen abzuleiten. Eine solche Synthese scheint fruchtbar; ihre Brauchbarkeit muß sich durch Wiederholung an anderen Beispielen erweisen. Vielleicht ist auch für die Theorie der Anreiz zur Weiterbearbeitung komplizierterer Fälle gegeben. Ausschlaggebend für die gedankliche Entwicklung war stets der experimentelle Befund. So wurde auch in einem Falle ein anderes dynamisches als das statisch abzuleitende Verwachsungsgesetz gefunden.

Die beteiligten Verwachsungsebenen der beiden heteropolaren Strukturen erwiesen sich als deformierte »vollständige« Flächen eines Typus, der im Rahmen der Kossel-Stranskischen Theorie noch keine Bearbeitung erfuhr. Doch ließen sich qualitativ die Ereignisse an der Grenzfläche ableiten. Es zeigte sich eine eindimensionale Struktur analogie in Ionenverkettungen als maßgebend für das Geschehen an der Grenzfläche (eindimensionale Keiminduktion).

Engen genetischen Zusammenhang mit diesen Verwachsungen besitzen interessante »Mischkristallisationen« im System  $KClO_3 - KMnO_4$ . Es konnten alle Zwischenstufen bis hin zur »homogenen« Anfärbung nach Art echter Mischkristalle experimentell ermittelt werden. Die Mischkristallisationen stellen sicherlich einen komplizierten Grenzfall dar, in dem die begrifflich sauberen Typen erscheinungsmäßig verschwimmen. Sie werden hier für »anomale Mischkristalle« erklärt, und es werden die mehr theoretischen Gründe und die experimentellen Befunde, die für diese Entscheidung sprechen, dargelegt.

Auch andere Salze des Bautypus  $ABX_4$  ( $BaSO_4$ -Struktur) verhalten sich  $KClO_3$  gegenüber so wie das  $KMnO_4$ .

### Schrifttum.

1. Buckley, H. E., Z. Kristallogr. (A) 82 (1932) 37—46.
2. Buckley, H. E., Z. Kristallogr. (A) 78 (1931) 412—421.
3. Zachariasen, W. H., Z. Kristallogr. (A) 71 (1929) 501—516.
4. Mooney, R. C. L., Philos. Mag. (2) 37 (1931) 1306—1310.
5. Spangenberg, K., u. A. Neuhaus, Chemie der Erde 5 (1930) 437—528.
6. Seifert, H., Fortschr. Mineral. 19 (1935) 103—182; 20 (1936) 324—455.
7. Royer, L., Bull. Soc. fr. de Min. 51 (1928) 7—159.
8. Trendelenburg, F., u. O. Wieland, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern 13 (1934) 34—41.
9. Niggli, P., Z. Kristallogr. (A) 75 (1930) 228—264.
10. Stranski, I. N., Z. physik. Chem. (B) 17 (1932) 127—154.
11. Buckley, H. E., Z. Kristallogr. (A) 82 (1932) 47—49.
12. Mehmel, M., u. W. Nespital, Z. Kristallogr. (A) 88 (1934) 345—355.
13. Neuhaus, A., Chemie der Erde 5 (1930) 554—624.
14. Gäckel, E., Dissert. Greifswald 1931.
15. Krishnan, K. S., u. P. K. Seshan, Z. Kristallogr. (A) 89 (1934) 538—540.
16. Seifert, H., Fortschr. Min. 14 (1929) 279—280.

Berlin, im November 1936.

Eingegangen den 4. Dezember 1936.

---

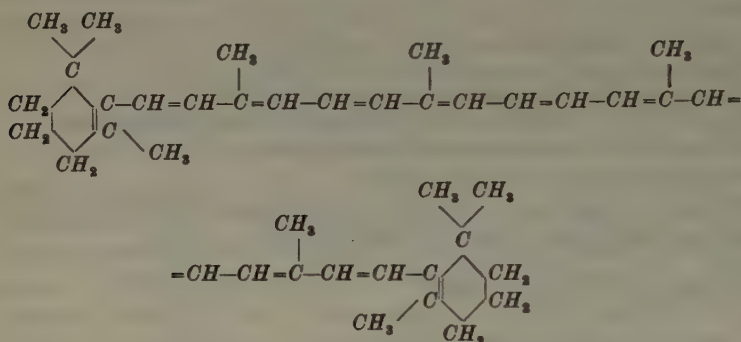


## An X-ray Examination of $\beta$ -Carotene.

By W. H. Taylor, Department of Physics, College of Technology, Manchester.

### I. Chemical Data.

The chemistry of the carotenoids has been summarised by Spring<sup>1</sup>) and it appears that the constitution of the molecule of  $\beta$ -carotene  $C_{40}H_{56}$  is now fully established as follows:



### II. General Physical and Optical Properties.

$\beta$ -Carotene crystallises in the form of flat plates either diamond-shaped or derived from this by partial disintegration or incomplete growth. Viewed by transmitted light the crystals are deep red in colour, by reflected light a brilliant blue-green. On exposure to the air the deep red colour is gradually lost and the specimen while retaining its shape becomes isotropic, i. e. it is no longer a single crystal; the changes are presumably due to the absorption of oxygen from the atmosphere.

The extinction-directions are parallel to the diagonals of the rhomb, suggesting that the crystal may have monoclinic symmetry, with axes [010] and [100] parallel to the diagonals of the rhomb and lying in the plate-face (001)—as in fact proves to be the case. It is worthy of remark that the acute angle of the rhomb is sometimes bisected by [010], sometimes by [100], so that the crystalline form is not in itself sufficient to identify the axial directions.

When viewed by polarised light transmitted normally through the plate the dichroism is strongly marked: vibrations parallel to the axis [010] (identified by X-ray examination) are very strongly absorbed, the crystal appearing almost black; vibrations parallel to the axis [100]

1) Chem. Soc. Annual Reports **32** (1935).

are transmitted freely with a light-red colour. No optic figure was observed in convergent light, the examination being limited to the single direction of transmission (normal to the plate) by the thinness of the crystals. A qualitative examination on the Fedorov stage, kindly carried out for me by Dr. F. C. Phillips, revealed no other absorption at all comparable with that for vibrations parallel to the axis [010].

The density, measured by flotation of the crystals in a mixture of ether and chloroform in which they dissolve slowly, is certainly within the limits 0.98 gm./cc. and 1.02 gm./cc. with a probable value of  $1.00 \pm 0.01$  gm./cc.

No trace of pyro-electric effect was observed on cooling the crystals in liquid air.

### III. X-ray Measurements.

Oscillation and Weissenberg photographs show that the unit cell is monoclinic with dimensions:

$$a = 7.75 \text{ \AA.} \quad b = 9.5 \text{ \AA.} \quad c = 25.0 \text{ \AA.} \quad \beta = 105^\circ.$$

This unit cell contains two molecules of carotene  $C_{40}H_{56}$ .

Reflections of type  $\{h0l\}$  are absent if  $l$  is odd, and all reflections  $\{0k0\}$  are absent except (020) which is very weak. Reflections of all other types are observed so that if we assume reflections  $\{0k0\}$  halved when  $k$  is odd, as is most probable, the space-group is  $C_{2h}^6 - P2_1/c$ .

Since the unit cell contains only two molecules of  $\beta$ -carotene, while the general position in the space-group is fourfold, the two molecules must be located at a pair of symmetry centres.

Table I. Observed intensities of reflection<sup>1</sup>).

$\sin \theta$	$\{h0l\}$	$F$	$\sin \theta$	$\{h0l\}$	$F$
0.064	0 0 2	0	0.103	100	32
0.128	0 0 4	44	0.135	102	83
0.191	0 0 6	9	0.183	104	82
0.254	0 0 8	10	0.238	106	16
0.318	0 0 10	13	0.300	108	15
0.382	0 0 12	0	0.360	1 0 10	13
0.445	0 0 14	0	0.421	1 0 12	9
0.509	0 0 16	0	0.483	1 0 14	7
0.572	0 0 18	9	0.546	1 0 16	0
0.636	0 0 20	0	0.606	1 0 18	12

1) The angle  $\theta$  is the glancing angle of reflection corresponding to  $CuK_\alpha$  radiation of wavelength  $\lambda = 1.54 \text{ \AA.}$

$F$  is in absolute units and is deduced from measurements made with the two-crystal spectrometer.

Table I (continuation).

$\sin \theta$	$\{h0l\}$	$F$	$\sin \theta$	$\{h0l\}$	$F$
0.105	$\bar{1}02$	4	0.307	300	10
0.142	$\bar{1}04$	7	0.330	302	7
0.194	$\bar{1}06$	9	0.362	304	22
0.250	$\bar{1}08$	7	0.403	306	10
0.309	$\bar{1}010$	10	0.448	308	18
0.369	$\bar{1}012$	0	0.497	3010	8
0.430	$\bar{1}014$	8	0.546	3012	0
0.493	$\bar{1}016$	0	0.601	3014	0
0.555	$\bar{1}018$	0	0.297	$\bar{3}02$	0
0.617	$\bar{1}020$	22	0.302	$\bar{3}04$	12
			0.318	$\bar{3}06$	0
0.205	200	36	0.345	$\bar{3}08$	0
0.231	202	38	0.387	$\bar{3}010$	0
0.269	204	21	0.425	$\bar{3}012$	0
0.314	206	27	0.472	$\bar{3}014$	9
0.365	208	17	0.525	$\bar{3}016$	0
0.422	2010	9	0.576	$\bar{3}018$	13
0.478	2012	7	0.631	$\bar{3}020$	12
			0.411	400	9
0.197	$\bar{2}02$	0	0.433	402	0
0.211	$\bar{2}04$	32	0.462	404	0
0.240	$\bar{2}06$	0	0.495	406	11
0.283	$\bar{2}08$	32	0.535	408	8
0.332	$\bar{2}010$	0	0.400	$\bar{4}02$	22
0.385	$\bar{2}012$	18	0.397	$\bar{4}04$	0
0.442	$\bar{2}014$	15	0.405	$\bar{4}06$	13
0.500	$\bar{2}016$	12	0.497	$\bar{5}04$	16
0.556	$\bar{2}018$	0	0.560	504	13
0.616	$\bar{2}020$	9			

The intensities of reflections of the type  $\{h0l\}$  have been measured in absolute units with the help of the Robertson two-crystal spectrometer and the Robinson integrating photometer, and the  $F$ -values obtained from the measurements are collected in Table I. The reflections (102) and (104) are more intense than any others observed on numerous films obtained with various crystal settings, followed in order of intensity by (004) and several reflections of the type  $\{0kl\}$ .

#### IV. Probable Nature of the Structure.

Since there are only two molecules per unit cell, the central double bond of each molecule must lie at a symmetry centre, and the first bonds on either side of the central double bond must be *trans*. General chemical evidence suggests that the whole chain has the *trans-trans*

configuration, and the space-group symmetry requires the centre of the molecule to be *trans* but gives no direct information about the symmetry of the rest of the chain. (The molecule must be centrosymmetrical, as described above, if the space group is correctly chosen. Since the only reflection  $\{0k0\}$  observed is (020) which is very weak (see Section III) it is difficult to be sure that the reflections  $\{0k0\}$  are really halved when  $k$  is odd, though it is very probable that this is the case.) It is reasonable therefore to assume a *trans-trans* chain in a first attempt to determine the structure.

Any suggested structure must account for the striking optical property of the crystal, viz. the powerful absorption of vibrations parallel to the  $b$ -axis [010]. The existence of the single direction of powerful absorption suggests *either* that all the double bonds are parallel or approximately parallel to the axis [010] *or* that the chain length is inclined to the axis [010] at such an angle that the total absorption due to both single and double bonds of the conjugated chain is a maximum for vibrations parallel to [010]. For the purpose of a preliminary investigation it is probably sufficient to regard the second alternative as an approximation to the first.

Trial shows that *trans-trans* chains with their central double bonds fixed at symmetry centres (000) and  $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ , and with the double bonds approximately parallel to [010], can be fitted into the unit cell in such a way that when viewed in projection on (010) the mean length of the chain lies between the traces of the planes (102) and (104). Such an arrangement is in accordance with the habit of growth of the crystal, the mean length of the conjugated chain being steeply inclined to the plate face (001); it would also explain the strength of the reflections (102) and (104) relative to other reflections of the type  $\{h0l\}$ .

A two-dimensional Patterson Fourier projection on (010) appears to confirm the above type of structure; a ridge of high values of the quantity

$$S_{xz} = \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} F_{h0l}^2 \cdot e^{2\pi i(hx/a + lz/c)}$$

is centred at the projection of the point (000) and lies between the directions of the traces of the planes (102) and (104) on (010). Such a ridge would correspond to a chain of the kind suggested, with interatomic distances (as seen in projection) varying upwards from  $\sim 0.5$  Å. On removing the "false" peak at the origin of the Patterson projection, by summing the series

$$S'_{xz} = \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} F_0^2 e^{2\pi i(hx/a + lz/c)} \quad \text{where} \quad F_0^2 = F^2 - \sum_{r=1}^N f_r^2$$



(for details, reference should be made to the paper by Patterson<sup>1)</sup>) the ridge of high values of  $S'_{zz}$  is interrupted by a depression at the origin which would seem to indicate that there is no interatomic distance less than  $\sim 1.5 \text{ \AA}$ . in the main chain length as seen in projection. If however the central double bond is fixed at the symmetry centre at the origin (000), there must be C—C distances  $< 1.5 \text{ \AA}$ . The apparent contradiction may be due to a small error in the fixing of the absolute magnitudes of the  $F$ -values, since both ridges and hollows of the Patterson projection ( $F^2$  or  $F_0^2$ ) are comparatively small undulations on the surface of a high plateau in the contour map of  $S_{zz}$  or  $S'_{zz}$ .

I have tested a large number of structures of the type described above, introducing small modifications of various kinds—such as small rotations about some or all of the single bonds in the C—C chain, and a tilt of the plane of the whole chain to one side or the other—but I have failed to find any structure which accounts satisfactorily for the observed intensities of all reflections of the type  $\{h0l\}$ . In view of the exceptional interest and importance of this problem, I propose to continue work on  $\beta$ -carotene and also to investigate some related compounds which may perhaps yield information concerning the dimensions of the conjugated chain. With this in view I have already examined  $\alpha$ -crocetin crystallised from solution in pyridine, but it seems probable that the analysis of this crystal will also be difficult. More complete analyses of methyl bixin, already examined by Waldmann and Brandenberger<sup>2)</sup> and of the diphenyl polyenes, examined by Hengstenberg and Kuhn<sup>3)</sup> would be extremely valuable.

I am indebted to the Leverhulme Trustees for the grant of a Fellowship which enabled me to undertake this research, and to Sir William Bragg and the Managers of the Royal Institution for permission to work in the Davy Faraday Laboratory where most of the measurements were made. A preliminary examination of  $\beta$ -carotene was made in the Crystallographic Laboratory, Cambridge, and I am indebted to Mr. J. D. Bernal for the provision of laboratory facilities there. I gratefully acknowledge the help given by Professor I. M. Heilbron, F. R. S., Dr. T. Moore, Dr. A. Winterstein and Dr. E. Boyland in supplying suitable material for the work.

---

1) Z. Kristallogr. 90 (1935) 517.

2) Z. Kristallogr. 82 (1932) 77.

3) Z. Kristallogr. 75 (1930) 304.

Received 2 December 1936.

# Über Kristallisation im elektrischen Feld<sup>1)</sup>.

Von Walter Rix aus Greifswald.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung . . . . .	155
2. Die Versuchseinrichtung . . . . .	157
3. Versuche an Schmelzen . . . . .	158
Schrifttum und Versuchsanordnung . . . . .	158
Abzählung der Keimhäufigkeitskurve an unterteilten Schmelzmassen.	
Aufstellung der Häufigkeitskurve für rein zufällige Keimbildung. . . .	160
Die logarithmische Auswertung der Kurven . . . . .	162
Die Veränderung von $k$ bei mehrfachem Aufschmelzen . . . . .	163
Volumenbeziehung . . . . .	165
Wirkung des elektrischen Feldes . . . . .	168
Schlußbemerkung . . . . .	170
4. Versuche an Lösungen . . . . .	171
Versuchseinrichtung . . . . .	171
Rotation einer Flüssigkeit . . . . .	172
Erhöhung der Lösungsgeschwindigkeit . . . . .	173
Erklärung für beide Erscheinungen . . . . .	173
Keimbildung und Wachstum einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlen-	
stoff im elektrischen Feld . . . . .	175
5. Zusammenfassung . . . . .	179

## 1. Einleitung und Problemstellung.

Die Untersuchung wurde angeregt durch einen Versuch, der durch R. Groß 1920 angestellt wurde, und dessen Deutung noch ausstand. R. Groß stellte eine übersättigte Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff her und beobachtete, daß zwischen 2 Elektroden die Schwefelausscheidung nur an der Anode erfolgt. Auffällig war, daß die Flüssigkeit beim Anlegen des Feldes zu rotieren begann, und es war zu vermuten, daß die einseitige Kristallausscheidung hierdurch verursacht wurde. Dieser Zusammenhang wurde dadurch noch wahrscheinlicher, daß die rhombischen Kristalle des Schwefels mit ihrer  $c$ -Achse der Strömung entgegenwuchsen. Trotzdem war es nicht gelungen, die Gründe für die auffällige Erscheinung anzugeben. Im Schrifttum konnte ich weder die genannte Erscheinung noch ihre Erklärung finden.

Im Verlauf der Untersuchung war es nötig, die verwickelte Erscheinung in einzelne voneinander unabhängige Vorgänge aufzulösen. Vor allem war zu prüfen, ob die genannten Vorgänge auch bei Einstoffsystemen

1) Diese Arbeit ist als Dissertation der Ernst-Moritz-Arndt-Universität zu Greifswald erschienen.

beobachtet wurden. Hier fanden sich bereits Arbeiten, die sich mit der Kristallbildung durch das elektrische Feld in übersättigten oder unterkühlten Systemen befassen.

Bereits 1909 beobachtete Frischauer (1), daß in geschmolzenem Schwefel die Keimbildung durch Radiumbestrahlung begünstigt wurde.

Eine Aufhebung des metastabilen Zustandes von Schmelzen durch elektrische Felder fanden Schaum und Scheidt (2, 3, 4, 5), mit deren Arbeiten wir uns im folgenden noch ausführlich zu beschäftigen haben.

D. Samuracas (6, 7) zählte die Keime, die sich im Hochfrequenzfeld und bei der Behandlung mit Röntgenstrahlen bilden. Er kommt im Gegensatz zu Frischauer zu dem Ergebnis, daß in beiden Fällen Keimvermehrung stattfindet, wenn man nach Tammann die metastabile Lösung oder Schmelze im Felde exponiert und später die noch unsichtbaren Keime auswachsen läßt.

Unsere Annahme, daß die einfache Versuchsanordnung, die in unserem Ausgangsexperiment angewendet wurde, für die Diskussion einfachere und vielleicht durchsichtigere Verhältnisse ergibt, hat sich im folgenden größtenteils bewährt. Es sind durch die Vereinfachung der Versuchsbedingungen noch neue Diskussionsmöglichkeiten gewonnen worden.

Als die vorliegende Arbeit bereits abgeschlossen war, erschien eine Arbeit von R. Swinne (8), der polare und unpolare Flüssigkeiten einem Feld von 1,5—5 kV/cm aussetzte und dabei zur Ansicht kam, daß nur in Flüssigkeiten, die aus polaren Molekülen bestehen, durch das elektrische Feld Keime erregt werden. Ob Fremdkörper dazu unerlässlich sind, wird nicht entschieden. Im folgenden wird auf Grund von Experimenten gezeigt, daß die Wirkung des Feldes tatsächlich nur bei Gegenwart von Fremdkörpern vorhanden ist.

Nicht nur die vor, sondern auch die während und nach meiner Untersuchung erschienenen Arbeiten beschäftigen sich im wesentlichen mit der Aufhebung des übersättigten oder unterkühlten metastabilen Zustandes.

Zur genaueren Erklärung des dabei wirkenden Mechanismus schien es notwendig zu prüfen:

1. Wodurch wird die bisher noch nicht beobachtete Rotation hervorgerufen und in welchem Zusammenhang steht sie mit der Keimbildung und dem einseitigen Auskristallisieren?
2. Bevor die Keimvermehrung durch das elektrische Feld untersucht wird, muß geprüft werden, wie weit für eine gegebene Substanz unter gegebenen Verhältnissen eine Konstanz der Keimhäufigkeit angegeben werden kann, dabei mußte die Ursache der Keimentstehung überhaupt geklärt werden.

3. Es ist ferner zu klären, ob ein konstantes elektrisches Feld eine bestimmte Vermehrung der Keimhäufigkeit hervorbringt und wie sich die Keimerzeugung durch das elektrische Feld in nicht leitenden Schmelzen und Lösungen vollzieht.

## 2. Die Versuchseinrichtung.

Die Kristallisationen, sowie die Strömungsversuche an Flüssigkeiten im elektrischen Feld wurden stets in Glasgefäßen vorgenommen, und zwar entweder in einem parallelwandigen Trog oder in einem T-förmigen Rohr oder in einer Reihe abgeschlossener Kölbchen.

Um die Kristallisationen je nach Bedarf bei bestimmter oder gleichförmig sich ändernder Temperatur zu studieren, wurden die Kristallisationsgefäße *K* in einen Thermostaten gebracht. Ein Wasser- oder Ölbad wurde durch einen elektrisch betriebenen Rührer *R* durchbewegt und durch eine eingetauchte elektrische Lampe *L* geheizt. Die Stromzufuhr zur elektrischen Lampe war durch einen Quecksilber-Toluol-Regulator *Q* intermittierend gesteuert. Die stets mit einem empfindlichen Thermometer *T* kontrollierten Temperaturen schwankten um weniger als  $0,1^{\circ}\text{C}$ . In Fig. 1 ist das Gestell der abgeschlossenen Kölbchen in den Thermostaten eingesenkt, das in Abschnitt 3 zur Abzählung der Keimhäufigkeit verwendet wurde. Die Zuleitung taucht hier ohne Isolierung in das Thermostatenbad ein, deshalb mußte in diesem Fall isolierendes Paraffinöl als Badflüssigkeit verwendet werden. Der Temperatursausgleich ist dadurch etwas schwieriger, konnte aber durch verstärkte Rührung erreicht werden. Bei Verwendung des Kristallisationstrogos war Wasser als Badflüssigkeit zu verwenden.

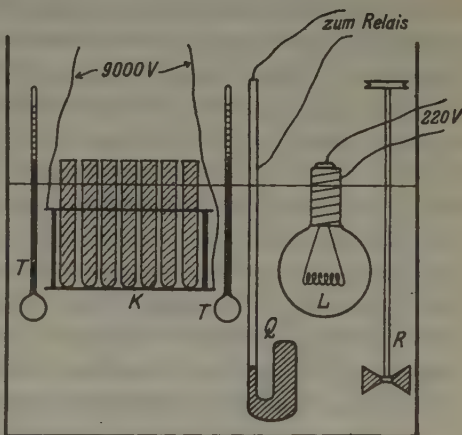


Fig. 1.

Das elektrische Feld wurde aus einem Wechselstrom von 50 Perioden mittels Transformator und Gleichrichter erzeugt.

Im Gegensatz zur Versuchsanordnung von K. Schaum war keine Elektrode geerdet.



### 3. Versuche an Schmelzen.

Um die Beeinflussung der Keimbildung durch das elektrische Feld zu prüfen, wurden zunächst Einstoffsysteme untersucht.

Für die Kristallbildung sind zwei Größen von Wichtigkeit: Die Keimhäufigkeit und die Wachstumsgeschwindigkeit.

Bei den Untersuchungen der Kristallbildung im elektrischen Feld ist bis jetzt nur die Veränderung der Keimhäufigkeit beobachtet worden, und auch die hier folgenden Untersuchungen haben sich zunächst nur mit dieser Frage befaßt.

Eine Aufhebung des metastabilen (Unterkühlungs-) Zustandes in Schmelzen und Lösungen ist in den Arbeiten von K. Schaum, Samuracas und Swinne (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8) gezeigt worden. Messungen über die Größe der Wirkung sind aber nur von W. Kondoguri (9) angestellt, wobei die von G. Tammann in vielen Fällen mit Erfolg benutzte Methode verwendet wurde. Die Darstellung von Kondoguri ist z. T. schwer verständlich. K. Schaum schreibt darüber (5, S. 52): »Wenn wir die Angaben des Verfassers richtig verstanden haben, hat er unterkühlte Schichten von Salol (u. a.) während langer Zeiträume — bis zu 16 Tagen — beobachtet und versucht, die in dem betreffenden Zeitintervall erfolgte Zunahme der Kristallisationszentren festzustellen. Da aber die Kristallisationsgeschwindigkeit des Salols bei der eingehaltenen Beobachtungstemperatur (23°) etwa 2 mm/Min. beträgt, könnte auf diesem Wege wohl kaum ein Ergebnis erzielt werden.«

K. Schaum hat Versuche im elektrischen Feld, mit elektrischen Funken, mit Büschelentladung und mit ionisierten Gasen angestellt und kommt zum Schluß, daß die beobachteten Wirkungen elektrischer Felder »in erster Linie auf der Erregung von Dipolmomenten bzw. auf der Orientierung von Dipolen und ähnlichen Gebilden beruhen«.

Die im folgenden entwickelten Ansichten weichen insofern von den zuletzt genannten ab, als nach unseren Untersuchungen der Dipolcharakter der reinen Substanz noch nicht zur Entstehung von Keimen im elektrischen Feld führt, sondern die Anlagerung an einen Fremdkörper noch dazu erforderlich ist.

Vor allem wurde eine Änderung und Verschärfung der Fragestellung dadurch erstrebt, daß die von Kondoguri (9) übernommene Tammannsche Anordnung durch die von G. Kornfeld (10) benutzte ersetzt wurde. Ich war hierzu gezwungen, da es mir nicht gelang, nach der Methode Kondoguris deutbare Ergebnisse zu erzielen. Als ich versuchte, die Keimzählung nach der Methode Kondoguris zu wiederholen, wurde der Versuch durch die unvermeidbare Bewegung der Schmelze in stärkeren

Feldern durch Keimverschleppungen und durch die Überdeckung der Keimhäufigkeit durch die in dem benutzten Temperaturgebiet recht merkbaren Wachstumsgeschwindigkeiten aussichtslos.

Ich verfuhr genau wie G. Kornfeld. Eine große Anzahl gleicher Glasröhrchen wurde mit gleichen Gewichtsmengen ( $1-2\text{ cm}^3$ ) Salol (Salizylsäurephenylester  $C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$ , Schmelzpunkt  $41,75^\circ\text{C}$ ) gefüllt. Bereits bei den vorbereitenden Arbeiten ergab sich, daß unkontrollierbare Mengen unsichtbarer Keime durch die Luft verschleppt wurden, so daß ein sorgfältiger Verschuß der gefüllten Glasröhrchen notwendig war. Im Anfang verschloß ich die Röhrchen mit genau passenden entstaubten und ausgekochten Korkstöpseln und machte diese durch einen Überzug von Zaponlack vollkommen luftdicht. In einer Reihe von Versuchen genügte diese Anordnung. Später wurden jedoch, um jede Fehlermöglichkeit auszuschalten, nach der Methode von G. Kornfeld die einzelnen Röhrchen sofort nach der Füllung in der Gebläseflamme ausgezogen und abgeschmolzen.

In allen Fällen waren die Röhrchen sehr sorgfältig gereinigt. Zunächst 24 Stunden in Chromschwefelsäure gebracht, darauf mit Wasser gespült, dann mit konzentrierter Salzsäure gespült und nach mehrmaligem Waschen mit destilliertem Wasser im Trockenschrank getrocknet.

Das Auskristallisieren vollzog sich stets bei  $30^\circ\text{C}$ , und die Zeit, die vom ersten Auftreten des Keims in einem verschlossenen Röhrchen bis zum sichtbaren Kristallisieren verstrich, war so kurz, daß man mit genügender Annäherung den Moment des Sichtbarwerdens mit dem Moment der Entstehung des Keimes gleichsetzen kann.

Die Röhrchen saßen nebeneinander senkrecht in einem Gestell, das aus zwei durch Bernsteinsäulen von 5 cm Länge miteinander verbundenen Messingplatten von  $12 \times 17\text{ cm}$  bestand. Das Gestell mitsamt der Füllung tauchte vollkommen in die Thermostatenflüssigkeit. An die beiden Messingplatten legte man die Spannung, so daß zwischen den Platten eine Feldstärke von etwa  $1500\text{ Volt/cm}$  bestand.

In der gleichen Anordnung wurde auch das Aufschmelzen der einzelnen Röhrchen vorgenommen, wobei das Gestell mit den Röhrchen in einen auf  $50^\circ$  eingestellten Thermostaten eingetaucht wurde. Zum Kristallisieren wurden Gestell und Röhrchen in den unmittelbar daneben aufgebauten eigentlichen Kristallisierthermostaten der auf  $30^\circ\text{C}$  gehaltenen Badflüssigkeit eingetaucht.

Diese Temperatur wurde gewählt, da sich nach den Arbeiten von N. Groß (11) und H. Möller (12) bei dieser Temperatur eine für die Abzählung günstige Keimhäufigkeit ergibt.

In Fortführung der bereits von N. Groß benutzten mathematischen Beziehungen legte ich folgende mathematische Annahme meinen Untersuchungen zugrunde.

Ich ging aus von der Vorstellung, daß die Bildung eines Keimes ein reines Zufallsereignis sei, und daß sein Auftreten bei einer bestimmten Schmelze für einen bestimmten Zustand vollkommen von der Größe des betrachteten Raumes und der Länge der betrachteten Zeit abhängt. Dabei ist es zunächst unnötig, besondere Annahmen über die Art des Zusammentretens einzelner Lösungsmoleküle zu Komplexen bestimmter Größe zu machen, bzw. sich für eine der mathematisch formulierten atomistischen Theorien der Keimbildung (Volmer, Kossel, Stranski) zu entscheiden.

Unser rein formaler Ansatz dient lediglich zur klaren Erfassung und Beschreibung der experimentell gewonnenen Ergebnisse. Wir können um so leichter das nähere Eingehen auf die genannten Theorien vermissen, als sich im Verlauf der Untersuchung herausstellt, daß die von uns untersuchten Erscheinungen wohl überhaupt nichts mit Keimbildung im eigentlichen Sinne zu tun haben. Es handelt sich vielmehr bei unseren Experimenten um kristallographisch geordnete Anlagerungen von Molekülen an Kerne, die aus Fremdschmelze bestehen und deren Verhalten (Koagulation, Dispersion u. dgl.) die von uns untersuchten Kristallisationsvorgänge vollkommen bestimmen.

Ich definierte die Keimhäufigkeit  $z$  als die Zahl der im Einheitsvolumen in der Zeiteinheit durchschnittlich entstehenden Kristallisationszentren. Entspricht ein betrachtetes Volumen  $v$  mal dem Einheitsvolumen, so werden in ihm in der Zeiteinheit  $v \cdot z = k$  Keime gebildet.

Diese Zahl ist nur durch Auszählung vieler Einzelkristallisationen zu bestimmen. Hat man  $N$  abgeschlossene gleiche Substanzvolumina  $v$  zur Zeit 0 und sind nach der sehr kleinen Zeit  $dt$  noch  $N - dN$  keimfreie Röhren vorhanden, dann ist  $dN/N = -k \cdot dt$ . Hieraus ergibt sich durch Integrieren  $\ln N_t = -k_t \cdot t + \ln N_0$  oder  $N_t = N_0 \cdot e^{-k_t t}$ , wobei  $N_0$  die Zahl der zur Zeit 0 vorhandenen Röhren,  $N_t$  die Zahl der nach  $t$  Stunden noch keimfreien Proben und  $k$  eine für den Stoff und den Zustand charakteristische Konstante ist.

Ersichtlich ist  $k$  für unsere Untersuchungen die wichtigste Größe. Sie wird am besten dadurch bestimmt, daß man eine große Zahl  $N_0$  von abgeschlossenen Substanzmengen einer günstig gewählten Unterkühlungstemperatur aussetzt und zu verschiedenen Zeiten die Zahl der noch nicht kristallisierten Proben feststellt.

Alle Ergebnisse sind, um den Vergleich zu erleichtern, auf  $N_0 = 100$  umgerechnet.

Im Verlauf der Untersuchung war zunächst zu prüfen, ob die angenommene Wahrscheinlichkeitsbeziehung den Vorgang beherrscht. Das ließ sich erkennen aus der Übereinstimmung der realen Häufigkeitskurve mit einer theoretisch konstruierten aus

$$N_t = N_0 \cdot e^{-kt}.$$

Die Übereinstimmung ist am leichtesten zu prüfen, wenn man die natürlichen Logarithmen der Anzahl noch flüssiger Röhrchen über der Zeitachse als Abszisse anträgt. Soweit einfache Wahrscheinlichkeit vorliegt, muß dann die erhaltene Kurve eine mehr oder weniger zur Abszisse geneigte Gerade darstellen.

$$\ln N_t = \ln N_0 - kt.$$

Die Keimhäufigkeit ist dann leicht ableitbar aus der Konstanten

$$k = \frac{\ln N_0 - \ln N_t}{t}$$

Bei den folgenden Untersuchungen ergaben sich stets Schwierigkeiten bei der Deutung der erhaltenen Häufigkeiten nach der vorstehenden einfachen Beziehung.

Es lag nahe, die als Voraussetzung gewählte Annahme vollkommen gleicher zur Abzählung gelangter Röhrchen zu bezweifeln. Die individuellen Verschiedenheiten in Hinblick auf Kristallisationsfähigkeit der Röhrchen waren weiterhin sogar experimentell nachzuweisen. Trotzdem zeigte sich bald eine Möglichkeit, auf Grund von Ähnlichkeitsgruppen die Anomalien zu deuten.

Wenn unter den  $N_0$  Röhrchen  $m$  Gruppen mit den Röhrchenzahlen  $N_1, N_2, \dots, N_m$  und den Gruppenkonstanten  $k_1, k_2, \dots, k_m$  vorhanden sind, läßt sich der Wert  $N_t$  je nach der Wahl der Gruppen und Gruppenkonstanten darstellen

$$\begin{aligned} N_0 &= N_1 + N_2 + \dots + N_m. \\ N_t &= N_1 \cdot e^{-k_1 t} + N_2 \cdot e^{-k_2 t} + \dots + N_m e^{-k_m t}. \end{aligned}$$

In den experimentellen Untersuchungen waren die Eigenschaften der Röhrchen insofern günstig, als die Zusammenfassung zu wenigen großen Gruppen in allen Fällen möglich war.

Besonders wichtig war im folgenden der Fall, daß unter zwei oder drei Gruppen eine mit kleinem  $N$  und sehr kleinem  $k$  und eine mit kleinem  $N$  und verhältnismäßig sehr großem  $k$  auftrat.



$$\begin{aligned} k_1 &> k_2 \gg k_3 \\ k_3 &\sim 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_1 &\ll N_0 \\ N_2 &\sim N_0 \\ N_3 &\ll N_0. \end{aligned}$$

Die Gruppe  $N_3$  bewirkt, daß die Abklingungskurve langsamer nach  $N_t = 0$  konvergiert, als aus dem Anfangsverlauf zu vermuten ist.

Die Gruppe  $N_1$  hat zur Folge, daß das Anfangskurvenstück unerwartet steil nach der Abszissenachse hin abfällt. Die Gruppe  $N_2$  bestimmt einen der einfachen Wahrscheinlichkeitsbeziehung entsprechenden Verlauf des mittleren Kurventeils.

Auch in diesem Falle läßt sich die oben geschilderte Analyse leicht aus dem logarithmischen Diagramm ableiten. Als Beispiel diene das

Diagramm Fig. 2.

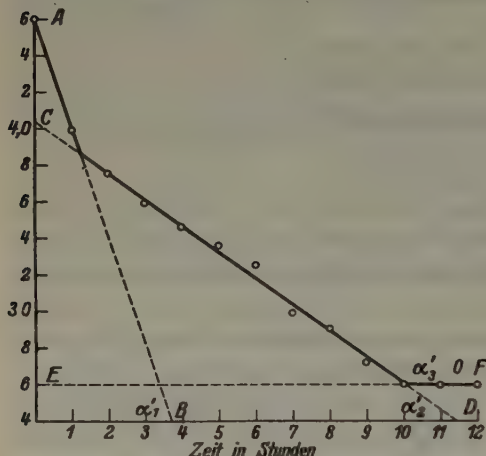


Fig. 2.

Es bezieht sich auf eine Beobachtungsreihe, die als Kurve  $a$  in Fig. 5 dargestellt ist und später diskutiert wird. Die Tatsache, daß drei nahezu gleichförmige Gruppen vorliegen, zeigt sich durch die angenäherte Lage der gemessenen Punkte auf drei Geraden.

$AB$  entspricht der Gruppe  $N_1$ ,  $CD$  der Gruppe  $N_2$ ,  $EF$  der Gruppe  $N_3$ . Aus dem Winkel  $\alpha'_1$  (durch den Diagrammaßstab verzerrten Winkel  $\alpha_1$ ) läßt sich  $k_1$

ebenso aus  $\alpha'_2$   $k_2$  und aus  $\alpha'_3$   $k_3$  berechnen. Die Zahl der den Gruppen zugeordneten Röhrcen erhält man angenähert durch die Verlängerung der Geraden bis zum Schnitt mit der Ordinatenachse. Bei  $A$  steht der Logarithmus von  $N_0 = N_1 + N_2 + N_3$ . Bei  $C$  der Logarithmus von  $N_2 + N_3$  und bei  $E$  der Logarithmus von  $N_3$ . Die Auswertung ergibt  $N_1 = 100 - 55 = 45$ ,  $N_2 = 55 - 13,6 = 41,4$  und  $N_3 = 13,6$ .

Während der Untersuchung stellte sich heraus, daß die geometrische Analyse der Abklingungskurven nicht immer auf Grund der bisherigen Annahmen gelingt. Wo Kurven nach Art der Fig. 4 erhalten wurden, mußte eine weitere Annahme eingeführt werden. Auch hier sind die mittleren Stücke durch die einfache Wahrscheinlichkeitsbeziehung bestimmt, die Endstücke durch die Wirkung einer kristallisationsträgen

Gruppe geformt. Konstruiert man ein Diagramm nach Art der Fig. 2, so käme der Punkt *C* über *A* zu liegen, was aber offenbar unmöglich ist.

Man ist gezwungen anzunehmen, daß das Spiel der Keimbildung nicht von der Zeit 0, sondern an einem späteren Zeitpunkt beginnt.

Die Annahme, daß die Temperatur erst nach längerer Zeit sich eingestellt hat, daß sich also erst während der Reifezeit die Unterkühlung wirklich einstellte, ist bereits s. Z. durch N. Groß dadurch geprüft worden, daß ein Thermoelement in ein Gläschen eingeschmolzen wurde. Es ergab sich, daß bei einer Unterkühlung um 12° die Temperatur in 5 Minuten um weniger als 1° von der gewünschten abwich.

Wir müssen also eine Reifezeit der Keime mit in Betracht ziehen und schließen uns hier einer bereits von Othmer (13) ausgesprochenen Meinung an. Um Vergleichswerte zu bekommen, wird im folgenden als Maß der Reifung die Strecke benutzt, die aus Fig. 4 ersichtlich ist. Zeichnet man die Idealform der mittleren Kurventeile bis zum Schnitt *S* mit der horizontalen  $N_0$ -Geraden aus, so wird die Strecke *AS* in Stunden gerechnet um so länger, je länger die zum Beginn der Kristallisation erforderliche Reifezeit ist.

Wenn wir nunmehr auf die experimentelle Untersuchung eingehen, dann muß zunächst über die Konstanz von *k* für einen bestimmten Stoff unter bestimmten Versuchsbedingungen ein Urteil gewonnen werden.

Fig. 3 zeigt eine Schar so erhaltener Kurven, welche die Abhängigkeit zwischen der Zeit als Abszisse und den zu den betreffenden Zeiten noch nicht kristallisierten Röhrchenmengen wiedergibt. Dargestellt sind hier die Messungen, über die N. Groß bereits 1922 referierte (11). Die Kurven 1—3 sind an derselben Schar abgeschmolzener und mit gleichen Mengen Salol gefüllter Glasröhrchen durch dreimaliges Aufschmelzen und hinterher erfolgreiches Auskristallisieren gewonnen. Beim ersten Auskristallisieren entstand Kurve 1, bei der Wiederholung des Versuches Kurve 2 und bei einer dritten Kristallisation Kurve 3.

Man erkennt an den punktierten Kurven, die einer idealen  $e^{-kt}$  Funktion entsprechen, daß diese einfache Wahrscheinlichkeitsbeziehung nur im mittleren Teil der Kurven den Vorgang des Auskristallisierens bestimmt. Bei niedrigen und hohen *t*-Werten erscheinen charakteristische Abweichungen.

Mehr als eine Stunde lang war Keimreifung zu beobachten. Von 7 bzw. 10 Stunden an ist die Gegenwart reaktionsträger Röhrchen im Kurvenverlauf merklich. Berechnet man die drei *k*-Werte für Kurve 1, 2, 3, so ergibt sich

$$k_1 = 0,490$$

$$k_2 = 0,279$$

$$k_3 = 0,107,$$

d. h. die Keimhäufigkeit nimmt mit der Zahl der Kristallisationen dauernd ab.

Gleichzeitig erhält man eine Anzahl von Rörchen, die überhaupt nicht mehr kristallisieren, also Schmelzmengen, die überhaupt keine Keimfähigkeit mehr besitzen. So blieben bei der in der Fig. 5 wiedergegebenen Untersuchung von den  $\alpha$ -Rörchen 12% flüssig. Überführung

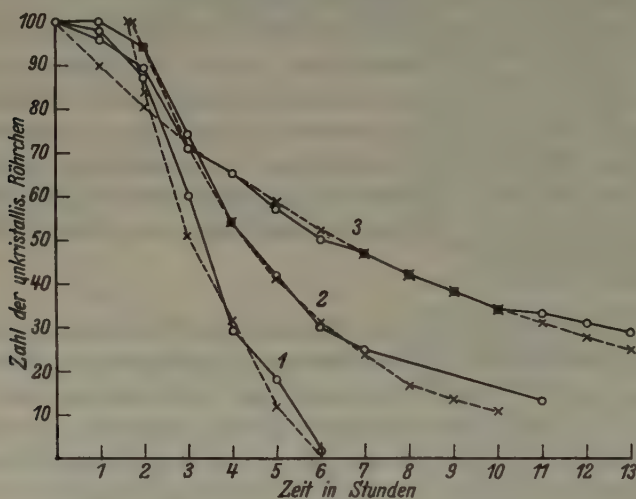


Fig. 3.

in besonders günstige Keimbildungstemperatur, Schütteln und jedes andere keimfördernde Verfahren sind erfolglos.

Bei den Arbeiten von N. Groß waren im Jahre 1922, also vor 14 Jahren, 40 nicht mehr kristallisierende Rörchen ausgeschieden worden. Diese Rörchen sind bis jetzt bei Zimmertemperatur in unserem Institut aufbewahrt worden. Die Temperaturen haben sich je nach der Jahreszeit geändert, aber in der langen Zeit ist keines der zurückgestellten mit flüssiger Schmelze gefüllten Rörchen kristallisiert. Diese vielleicht einzigartigen Präparate werden später zu den Versuchen im elektrischen Feld mitbenutzt.

Dieselbe Erscheinung wurde schon von G. Kornfeld (10) beobachtet. Durch Öffnen der Rörchen und längeres Offenhalten in Zimmerluft konnte sie die Kristallisationsfähigkeit wieder herstellen.

Die Erscheinung der Keimverarmung bei mehrmaliger Kristallisation kann als der normale Vorgang angesprochen werden, obgleich bei der Schwierigkeit der Verhältnisse manchmal Unstimmigkeiten auftreten.

Bei der mathematischen Behandlung der Keimhäufigkeit war angenommen worden, daß die Keimhäufigkeit dem Volumen der einzelnen abgetrennten Schmelzteile proportional ist, also  $k = v \cdot z$ , wobei  $v$  die Anzahl  $\text{cm}^3$  eines Röhrchens und  $z$  die Keimhäufigkeit pro Stunde für ein Schmelzvolumen von  $1 \text{ cm}^3$  darstellt. Diese Ableitung stützt sich

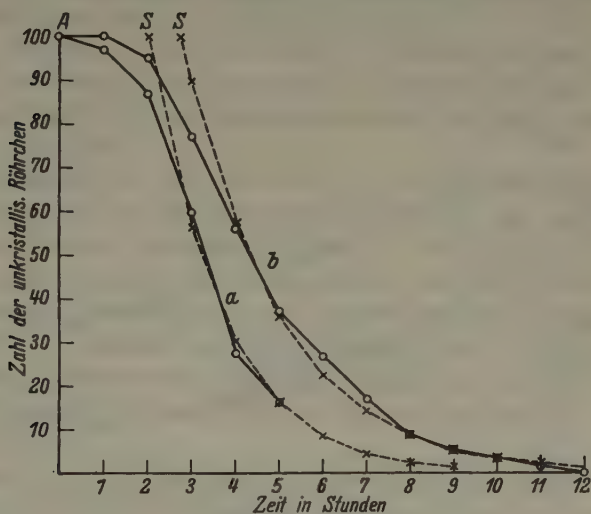


Fig. 4.

auf die Annahme, daß die Keime im Innern der Schmelze gebildet werden, sie wäre unerlaubt, wenn die Impfung etwa durch die Glaswände der Gefäße vollzogen würde, oder umgekehrt die Richtigkeit des Ansatzes  $v_1 : v_2 = k_1 : k_2$  wäre ein Beweis dafür, daß die Keime tatsächlich im Innern der Schmelze entstehen.

Der Beweis wurde experimentell geführt und wird durch die Kurven Fig. 4 und Fig. 5 veranschaulicht.

Zu dem für Fig. 3 benutzten Röhrchenformat wurde gleichzeitig eine Schar von Röhrchen hinzugefügt, die ein um 50% größeres Volumen hatten. Auf sie bezieht sich Kurve *a* der Fig. 4, während Kurve *b* der Erstkristallisation in Fig. 3 vergleichbar ist. Nachdem Idealkurven in der bereits beschriebenen Art eingezeichnet waren, ließ sich die Kon-



stante  $k$  in bezug auf  $a$ - und auf  $b$ -Röhrchen bestimmen. Die Werte betrugen  $k_a = 0,619$  und  $k_b = 0,420$ , was bei der unvermeidlichen Ungenauigkeit als gute Übereinstimmung mit der Voraussetzung bezeichnet werden kann.

Die beiden Kurven der Fig. 4 sind mit Salol der Firma Kahlbaum 1922 von N. Groß bestimmt worden. Sie zeigen sehr deutlich den Othmerschen Reifungsprozeß und zugleich die statistisch verständliche Erscheinung, daß die Reifezeit umgekehrt proportional dem Volumen ist.

Um diese wichtige Beziehung möglichst sicherzustellen, wiederholte ich die Versuche mit Salol Kahlbaum 1935 DAB. 6. Die Volu-

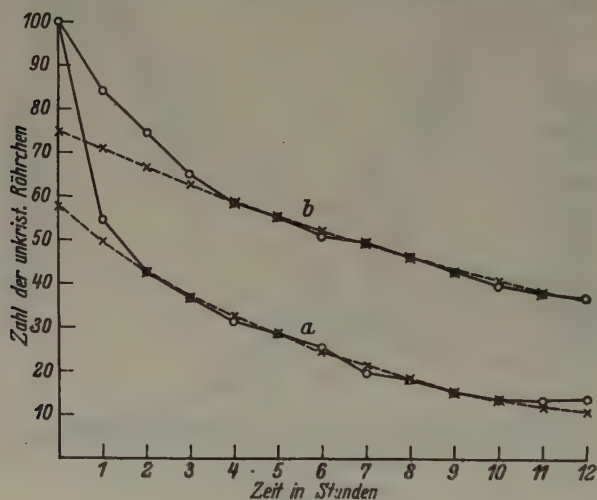


Fig. 5.

mina der zwei Röhrchenscharen ( $a$  Volumen =  $1 \text{ cm}^3$  und  $b$  Volumen =  $0,5 \text{ cm}^3$ ) verhielten sich wie 1 : 2. Die Auszählung der Kristallisationen vollzog sich in der bereits beschriebenen Art bei  $30^\circ \text{C}$ . Die Ergebnisse sind in den Kurven der Fig. 5 niedergelegt. Die Form der neuerhaltenen Kurven ist bezüglich der Anfangsstücke grundlegend geändert. Bei dem neuen Material liegt offenbar der schon theoretisch betrachtete Fall vor, daß in der Schar eine verhältnismäßig kleine Gruppe mit großem  $k$  vorhanden ist.

Die Extrapolation des Mittelteils der Kurven mit kleinem Schmelzvolumen ergibt 25% anormalen Röhrchen. Für die Kurve mit großem Schmelzvolumen ergeben sich 42%.

Die verschiedene Häufigkeit anormalen Röhrchen in der Schar  $a$  und

in der Schar *b* scheint zunächst eine stoffliche Verschiedenheit der *a*- und *b*-Röhrchen anzudeuten. Die genauere Überlegung ergibt aber, daß der Prozentsatz anormaler Röhrchen von den abgeteilten Schmelzmengen abhängig sein muß.

Nimmt man an, daß die Keimansatzpunkte, die die schnelle Kristallisation hervorrufen, gleichmäßig im Stoff verteilt sind, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß bei der Trennung in einzelne Portionen das einzelne Röhrchen ein solches Keimzentrum erhält, um so kleiner, je kleiner die abgeschlossene Schmelzmenge ist. Es müßte sich also die Zahl der anormalen Röhrchen der Schar *a* zur Zahl der anormalen Röhrchen der Schar *b* verhalten wie 2 : 1. In Wirklichkeit wie 1,68 : 1. Bei der geringen Zahl der untersuchten Röhrchen und der Veränderlichkeit des Stoffes erscheint das experimentell festgestellte Verhältnis befriedigend. Diese Erklärung ist später besonders wichtig, wenn die Vorgänge im elektrischen Feld zu deuten sind.

Das Auftreten von Schmelzmassen ohne Kristallisationsfähigkeit hat ähnlich wie in den Arbeiten von G. Kornfeld auch bei späteren Untersuchungen besondere Beachtung gefunden. J. Meyer und W. Pfaff (14) haben durch sorgfältiges Filtrieren erreicht, daß in den abgetrennten Schmelzmengen überhaupt keine Kristallisation mehr eintrat. Ich wiederholte die Versuche von Meyer und Pfaff, indem ich die Röhrchen mit sorgfältig filtriertem Salol füllte und entsprechend lange bei denselben Unterkühlungstemperaturen hielt, wie sie bei den Kurven der Fig. 5 vorlagen.

Ich konnte die Beobachtung von Meyer und Pfaff bestätigen. Auch bei meinen Präparaten war die Kristallisationsfähigkeit vollständig vernichtet.

Diese Beobachtungen führen zu einer Präzisierung der Keimbildungsvorstellung, die ganz bestimmte Annahmen über den Keimbildungsvorgang und den Zustand der Schmelze nahelegen.

Die Tatsache, daß spontane Kristallisation nur in den nicht gereinigten (filtrierten) Schmelzen auftritt, führt zwangsläufig zu dem Schluß, daß die Ansatzpunkte der Kristallisation nicht aus flüssigen Molekülen oder Molekülgruppen, sondern aus abfiltrierbaren festen Körperchen bestehen.

Daß diese Ansatzpunkte Fremdkörperchen sind, erkannte ich aus einer Schar von Präparaten, die ich zunächst als mißglückt ausgeschieden hatte. Beim Verschmelzen der Glasröhrchen in der Flamme war manchmal durch Ungeschicklichkeit Ruß aus der Flamme in das Röhrchen hineingeraten. Ich schied solche Schmelzröhrchen noch vor der Kristalli-

sationsprobe aus und konnte hinterher feststellen, daß gerade diese Röhrchen wieder normale Keimfähigkeit zeigten. Bei mehrfachem Aufschmelzen verhielten sie sich genau wie die unfiltrierten Präparate, d. h. die Keimhäufigkeit nahm mit der Zahl der Aufschmelzungen langsam ab. Es zeigte sich also, daß Rußflockchen als Ansatzpunkte der Kristallisation wirksam sind.

Diese als Ansatzpunkte der Kristallisation wirksamen Fremdkörper wollen wir im folgenden als Kerne bezeichnen.

Die zahlenmäßige Behandlung der Kristallisation des nicht filtrierten Salols läßt weiterhin Schlüsse zu über die Häufigkeit der Kerne. Betrachten wir den bereits erwähnten und in Fig. 5 verwendeten Fall der *a*-Röhrchen, von denen 10 flüssig blieben, dann lassen die 90 kristallisierten Röhrchen erkennen, daß mindestens 90 Kerne vorhanden waren.

Aus der Tatsache, daß von den Röhrchen mit großem Inhalt eine kleinere Anzahl von nicht kristallisierten Exemplaren übrigbleibt als von kleinen, und zwar, soviel sich bei der geringen Zahl von Einzelversuchen grob schätzen läßt, daß der prozentuale Rest ungefähr umgekehrt proportional dem Inhalt des einzelnen Röhrchen ist, ergibt sich, daß die Kerne gleichmäßig in der Ausgangssubstanz verteilt sind.

Daß überhaupt eine merkliche Anzahl und bei der Wiederholung des Versuchs eine stets ähnliche Anzahl von Röhrchen keinen Kern enthält, machte es auch ohne wahrscheinlichkeitstheoretische Untersuchungen wahrscheinlich, daß die Zahl der überhaupt zur Kristallisation führenden Kerne größenordnungsmäßig mit der Zahl der Röhrchen übereinstimmt.

Das Ergebnis dieser Überlegung ist überraschend im Hinblick auf die Ergebnisse der Dunkelfeldbeobachtung. Es zeigte sich hierbei, daß das zu den Versuchen verwendete unfiltrierte Salol schätzungsweise in einem Röhrchen der Größe *a* mehr als 1000 Fremdkörper der Größenordnung  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  cm enthält.

Welcher Art und Größe die seltenen Fremdkörper waren, die in dieser großen Schar die Kristallisation auslösten, vermochte ich nicht festzustellen. Künstliche Verunreinigung der Schmelze durch sehr feines Quarz- und Schwefelpulver sowie Fasern von Zellstoff brachten keine Vermehrung der Kristallisationsfähigkeit.

Nachdem wir im vorstehenden die Kristallisationseigentümlichkeiten des Salols kennengelernt hatten, wurde unter gleicher Versuchsanordnung die Veränderung im elektrischen Felde durch Auszählen der kristallisierten Röhrchen in bestimmten Zeiten geprüft.

Wesentliches Augenmerk wurde auf die genaue Charakterisierung

des zur Kristallisation im elektrischen Feld verwendeten Salols gelegt und dadurch für die Erklärung eine besondere Grundlage gewonnen.

Die unveränderte Substanz der im Jahre 1922 von N. Groß untersuchten normal kristallisierenden Präparate war nicht mehr vorhanden. Wenn ich bei meinen Experimenten unfiltriertes Salol prüfen wollte, mußte ich Salol der Firma Schering-Kahlbaum (DAB. 6, 1935) verwenden, dessen Kristallisationseigenschaften unter gewöhnlichen Bedingungen bereits im Diagramm Fig. 5 gezeigt sind.

Ich brachte eine Röhrenschar mit je  $0,5 \text{ cm}^3$  unfiltriertem Salol bei  $30^\circ \text{C}$  in ein konstantes elektrisches Feld von  $1500 \text{ Volt/cm}$  Feldstärke.

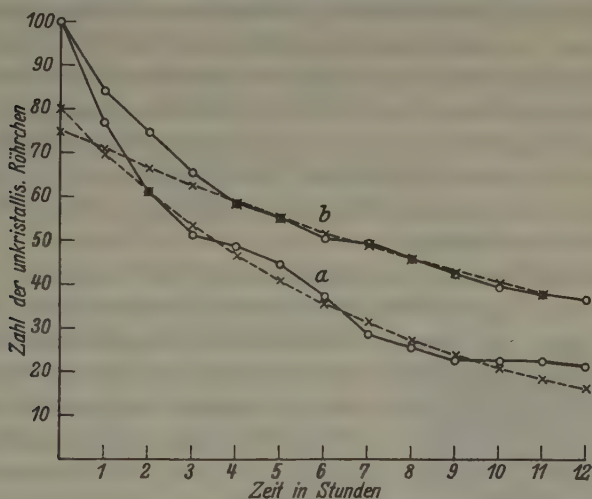


Fig. 6.

Wie in den vorigen Versuchen wurden am Ende jeder Stunde die noch unkristallisierten Röhren gezählt. In Fig. 6 ist das Ergebnis einer solchen Versuchsreihe dargestellt. Zum Vergleich ist in der Kurve *b* nochmals der Kristallisationsgang, der bereits in Fig. 5 dargestellt ist, darüber gezeichnet.

Man erkennt den schnelleren Abfall der Kurve im elektrischen Feld. Die Kurve ist unregelmäßiger und die Interpolation durch die gestrichelte Kurve, die im übrigen in gleicher Weise durch die logarithmischen Geraden vorgenommen wurde, wie auf S. 162 bereits geschildert ist, dadurch etwas unsicherer.

Nach der oben benutzten  $e^{-kt}$ -Beziehung ergibt sich für  $k_a$  im elektrischen Feld 0,134, also ein doppelt so großer Wert als bei der Kristallisation ohne elektrisches Feld.



Die Kristallisationen der  $\alpha$ -Röhrchen vollziehen sich hiernach im mittleren Teil ziemlich genau ebenso, wie es bei Röhrchen mit doppeltem Inhalt beobachtet wurde (vgl. Fig. 5). Trotzdem besteht ein wesentlicher Unterschied. Extrapoliert man die neue  $\alpha$ -Kurve auf die Zeit 0, so mündet die Kurve ungefähr ebenso bei einer Anfangszahl von etwa 80 Röhrchen, wie dies bei Kurve  $b$  bereits festgestellt wurde. Bei den  $\alpha$ -Kurven mit doppeltem Volumen hat die statistische Überlegung vorhersehen lassen, daß die doppelte Zahl anormaler (d. h. im Anfang zu schnell kristallisierender) Röhrchen auftreten muß. In dem Fall der Fig. 6 ist zwar der  $k$ -Wert der Kurve  $\alpha$  doppelt so groß, aber die Ausgangszahl gehorcht nicht den für die Kurven der Abb. 5 abgeleiteten Bedingungen.

Im Sinne der oben gegebenen Erklärung bedeutet dies, daß die Häufigkeit der zur Schnellkristallisation neigenden Röhrchen im Falle der Kurve  $\alpha$  und der Kurve  $b$  der Fig. 6 durchaus dieselbe ist. Da die Ursache zur Schnellkristallisation in den Röhrchen selbst liegt, ist dieses Ergebnis von vornherein zu erwarten. Das elektrische Feld hat also nicht die Zahl der Kerne vermehrt, sondern nur das Auswachsen der Kerne zu Kristallkeimen beschleunigt.

Wenn diese Annahme richtig ist, müßte die Zahl der wegen Abwesenheit der Kerne zur Kristallisation überhaupt ungeeigneten Röhrchen trotz der durch das elektrische Feld hervorgerufenen Kristallisationsbeschleunigung dieselbe bleiben. Beim Vergleich der Kurven  $\alpha$  und  $b$  Fig. 6 erkennen wir, daß die Kurve  $\alpha$  nur bis ungefähr 20% absinkt und dann der Zeitachse parallel läuft. Die Kurve  $b$  ist weder in Abb. 5 noch in Fig. 6 soweit gezeichnet, daß man auch bei ihr das der Abszissenachse parallele Stück erreicht. Die genauere Untersuchung ergibt, daß es ebenfalls auf dem Wert 20 der Ordinatenachse mündet.

Besonders deutlich muß die Zulässigkeit der Annahme bei der Untersuchung des durch Filtrieren von Kernen befreiten Salols hervortreten.

Setzt man eine Schar mit filtriertem Salol gefüllter Röhrchen bei 30° C dem elektrischen Feld aus, so bleibt auch hier die Keimbildung und damit die Kristallisation aus.

Nach diesen Erfahrungen war das Verhalten der seit 14 Jahren flüssig gebliebenen abgeschmolzenen Röhrchen von besonderem Interesse. Ich setzte die noch vorhandenen 40 Röhrchen mehrfach je 10 Stunden bei 30° C dem elektrischen Feld von 1500 Volt/cm aus, ohne daß ein Röhrchen zur Keimbildung angeregt werden konnte.

Im Überblick ergibt sich hiernach:

Die Keimbildung wird erschwert oder unmöglich gemacht durch Fil-

trieren oder durch wiederholtes Kristallisieren. Die Keimbildung wird bei keimfähigem Material im elektrischen Feld beschleunigt.

Es muß also zunächst Material für Kristallkerne vorhanden sein, aber das vorhandene Kernmaterial braucht in der Schmelze noch eine gewisse Reifezeit, die durch das elektrische Feld abgekürzt wird. Durch das Kristallisieren wird das Kernmaterial in einen unwirksamen Zustand versetzt. Die Kerne sind nicht als Fremdkörper schlechthin anzusprechen, da das Ultramikroskop in nicht mehr keimfähiger Schmelze unzählige Mengen von schwimmenden Festbestandteilen nachweist.

Ob es sich zur Erregung der Kristallisation um bestimmte Substanzarten handelt oder ob nur ganz bestimmte Größen als Ansatzpunkte der Kristallisation dienen, konnte ich nicht entscheiden.

Je nach der Stellungnahme im einen oder anderen Sinne könnte man bei der Wirkung des elektrischen Feldes an Koagulation oder Dispergierung denken.

#### 4. Versuche an Lösungen.

Bei den bereits in der Einleitung erwähnten Versuchen von R. Groß war ein unerwartetes Verhalten der Lösung aufgefallen, das die Keimbildung und Kristallisationserscheinungen mitzubeeinflussen schien. Bevor also geprüft werden konnte, ob es erlaubt ist, die an reinen Schmelzen gewonnenen Erfahrungen auf Kristalle in Lösung, also auf Zweistoffsysteme anzuwenden, schien es erwünscht, zunächst die physikalischen Vorgänge in der Flüssigkeit selbst zu klären.

Zur Untersuchung der im elektrischen Feld auftretenden Strömungen wurde der in Fig. 7 gezeigte parallelwandige Trog von  $10 \times 10 \times 5$  cm benutzt. Der Trog war mit einer Glasplatte bedeckt, die auf den Rand durch Messingklammern gepreßt wurde. Die Platte war dreifach durchbohrt im Abstand von je 3,5 cm. Die drei Bohrungen trugen Porzellanisolierungen, in die beiden äußeren waren die Elektroden eingeführt: Zwei Metallscheiben von 1,5 cm Durchmesser und 0,5 cm Dicke waren parallel ihrer Oberfläche durchbohrt und auf die konisch zugespitzten Zuleitungsstäbe aus Messing aufgesteckt. Über die Messingstäbe geschobene Glasröhrchen verhinderten direkte Berührung mit der Flüssigkeit. Als Elektroden-

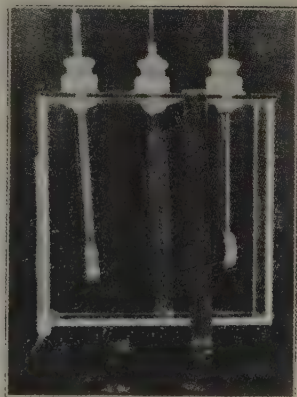


Fig. 7.

material diene zunächst Eisen; später stellte sich heraus, daß glatt polierte Aluminiumscheiben geeigneter waren. Bei einzelnen Versuchen war ein Messingdrahtnetz zwischen den Elektroden angebracht.

Die im Feld auftretenden Strömungen wurden an einer Schmelze von Salol, einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff und einer Lösung von Salol in Petroleum (Äther war wegen großer Flüchtigkeit, Alkohol wegen merklicher elektrischer Leitfähigkeit zum Versuch ungeeignet) untersucht. Die im folgenden beschriebene Rotation war bei sämtlichen Stoffen gleich, sie wurde durch kleine schwimmende Fremdkörperchen sichtbar gemacht.

Sobald an die Elektroden Spannung gelegt wurde, begann die Flüssigkeit zu rotieren. Fig. 8 zeigt das Schema der Flüssigkeitsströmung.

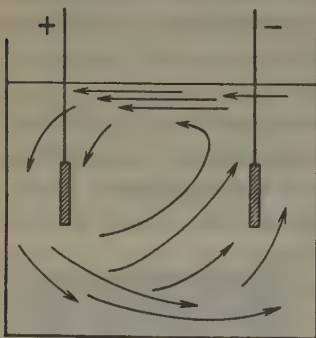


Fig. 8.

Die oberste Flüssigkeitsschicht fließt mit großer Geschwindigkeit von der Kathode zur Anode, mit zunehmender Tiefe nimmt die Geschwindigkeit rasch ab und ist in ungefähr 1 cm Tiefe gleich Null. Die Hauptmenge der Flüssigkeit bewegt sich ruhig und gleichmäßig von der Anoden- zur Kathodenseite. Werden die Elektroden umgepolt, so kehrt sich auch sofort die Strömungsrichtung um. Die Geschwindigkeit der Rotation wuchs mit der Feldstärke, und war unter den angegebenen Flüssigkeiten bei einer Salolschmelze am gleichmäßigsten.

Hängt man einen Kristall von etwa 1 g Gewicht an einem 10 cm langen Faden in die Oberfläche der Schmelze, so wird er beim Anlegen von 1000 Volt/cm Feldstärke um etwa  $25^\circ$  von der Senkrechten abgelenkt und zur Anode gedrückt.

Die meiste Turbulenz zeigte die Rotation des Petroleums.

Um den Einfluß der Elektroden auf die Erscheinung festzustellen, wurden verschiedene Formen und Stellungen versucht. Außer der schon beschriebenen Elektrodenart wurden rechteckige Messingbleche von  $3 \times 5$  cm, Messingstäbe von 2 mm Durchmesser, rechtwinklig gebogene Messingstäbe, um die Spitzenwirkung zu erproben, und Kombinationen dieser 4 Formen angewendet. Die stabförmigen Elektroden wurden auch durch Glasrohre völlig isoliert. Es wurden verschiedene Stellungen der Elektroden ausprobiert: beide Elektroden am Boden des Gefäßes in verschiedener Höhe in der Flüssigkeit, in der Oberfläche, über der Ober-

fläche, ferner Kathode am Boden, Anode über der Oberfläche und umgekehrt.

Die Richtung der erzielten Rotation im Verhältnis zur Feldrichtung war immer die gleiche, nur war sie bei Benutzung der isolierten Messingstäbe langsamer, und bei Stellung der Elektroden über der Oberfläche nahm die Rotationsgeschwindigkeit mit der Entfernung von der Oberfläche ab.

Eine besondere Wirkung des elektrischen Feldes zeigte sich auch beim Lösen der Kristalle. Wurde der Boden des Kristallisationsgefäßes gleichmäßig mit den zu lösenden Salokristallen bedeckt und mit Petroleum überschichtet, so wurde durch Anlegung eines Feldes die Lösungsgeschwindigkeit erhöht. Bei Feldstärken von 0 bis 1000 Volt/cm wuchs die Auflösungsgeschwindigkeit ungefähr auf das fünffache.

Untersucht man auf die gleiche Weise die Auflösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff, so zeigte sich in der Umgebung der Kathode eine größere Lösungsgeschwindigkeit. Bei der Auflösung der Schwefelbodenschicht im Felde entstand unter der Kathode eine trichterförmige Vertiefung.

Der Grund für die Rotation und die Erhöhung der Lösungsgeschwindigkeit dürfte die an der Grenze zweier verschiedener Stoffe entstehende Potentialdifferenz sein.

Die verwendeten Schmelzen und Flüssigkeiten besitzen praktisch keine Leitfähigkeit. Sie sind als reine Isolatoren zu betrachten und man kann zeigen, daß die geringe Leitfähigkeit für den Vorgang wesentlich ist. Wird durch Verunreinigung die Flüssigkeit leitfähig, dann tritt die Erscheinung nicht mehr auf. Dies hat seinen Grund darin, daß in einer auch nur wenig leitenden Flüssigkeit die für den Vorgang nötigen hohen Feldstärken nicht aufrecht erhalten werden können. Die Erklärung ergibt sich durch Berücksichtigung der Coehnschen Regel (15): »Bei der Berührung der Dielektrika ladet sich der Stoff mit höherer Dielektrizitätskonstante positiv gegen den Stoff mit niederer Dielektrizitätskonstante. Die entstehende Potentialdifferenz ist proportional der Differenz der Dielektrizitätskonstanten der sich berührenden Stoffe.«

Grenzt eine Flüssigkeit an Luft, so ist die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit stets größer als die der Luft, also die Flüssigkeit positiv. Nun sitzt aber nach Lenard die negative Schicht nicht in der Luft, sondern in der obersten Flüssigkeitsschicht. (In der Oberfläche einer jeden Flüssigkeit ist eine elektrische Doppelschicht anzunehmen, deren negative Seite nach außen zeigt (16).)

Wird nun eine Flüssigkeit in ein elektrisches Feld gebracht, so wird



die negativ geladene Oberfläche zur Anode gezogen, das positiv geladene Innere der Flüssigkeit wandert nach der Kathode. Da der Stoff ein Isolator ist, so haften die Ladungen an den Flüssigkeitsmolekülen. Die Oberfläche verhält sich dabei gewissermaßen wie ein Elektrolyt, die einzelnen Moleküle wie Ionen, sie geben bei der Berührung der entgegengesetzt geladenen Elektrode wie Ionen ihre Ladungen ab und ermöglichen so einen geringen Konvektionsstrom zwischen den Elektroden im flüssigen Isolator.

Diese Verschiebung der Moleküle führt zur Rotation der Flüssigkeit. Durch die Reibung der Moleküle wird nicht nur die oberste Schicht, sondern auch noch tieferliegende Schichten zur Anode gezogen. An der Anode

müßte eine Stauung eintreten, wenn nicht ein Ausgleich durch eine gegenläufige Unterströmung bewirkt würde.

Die innere Reibung ist zum Zustandekommen der Rotation notwendig und daher rotiert eine zähere Flüssigkeit besser als eine leichtbewegliche, also die Salolschmelze besser als Petroleum.

Die Erhöhung der Lösungsgeschwindigkeit dürfte sich ebenso nach der Coehn-

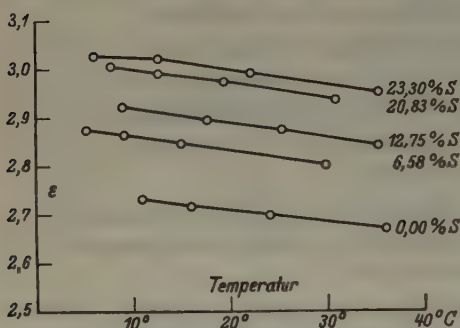


Fig. 9.

schen Regel erklären. Geht man von zwei Stoffen mit den Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  aus, wo  $\epsilon_1 > \epsilon_2$  sein soll, so hat eine Mischung oder Lösung der beiden Stoffe eine Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_m$ , die zwischen  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  liegt, also  $\epsilon_1 > \epsilon_m > \epsilon_2$ , und wo die Größe von  $\epsilon_m$  durch die Konzentration bestimmt wird. Für eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff zeigt Fig. 9 die Kurven für den Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante und der Temperatur (17).

Um den zu lösenden Kristall entsteht ein Konzentrationsgefälle. Gleichgestaltet mit diesem Konzentrationshof bildet sich ein Feld aus, dessen Äquipotentialflächen den Flächen gleicher Konzentration entsprechen. Bei Anlegung des elektrischen Feldes wird der elektrisch geladene Lösungshof zerrissen. Die einzelnen Flüssigkeitsteilchen werden entsprechend ihren Ladungen zur Anode bzw. Kathode getrieben. Dadurch kommen neue ungesättigte Flüssigkeitspartien an die Kristallfläche, und

die Lösungsgeschwindigkeit wird um so mehr erhöht, je höher die angelegte Spannung ist.

Nach der Klärung der Rotation wurde die Keimbildung und das Wachstum einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff untersucht.

Die Versuche wurden mit einer Lösung von 150 g Schwefel in 200 cm<sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff, das entspricht einer bei 32° C gesättigten Lösung, angestellt. Als wesentlich für die Kristallisationsversuche erwies sich die vollkommene Säuberung der Lösung und des Gefäßes. Die im folgenden beschriebene auffallende Kristallisation im elektrischen Feld trat nur bei sorgfältigster Säuberung der Lösung und des Glasgefäßes ein. Als Verunreinigung wirkte auch die in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modifikation, die sich immer in geringer Menge bildet, wenn Kristallisation bei Zutritt von Luft im Lichte stattfindet. Sobald sich kleine Teilchen dieser Modifikation ausgeschieden hatten und hierdurch eine Trübung der Lösung eingetreten war, mußte die Beseitigung der unlöslichen Teilchen durch Filtrieren vorgenommen werden. Unter diesen Umständen war es schwierig, die genaue Konzentration der Schwefellösung festzustellen.

Deshalb war die quantitative Feststellung der Erhöhung der Keimzahl durch das elektrische Feld nur in gröbster Annäherung möglich. Das auf S. 171 beschriebene Kristallisationskammerchen wurde etwa zu dreiviertel mit der filtrierte Lösung gefüllt. Die Elektroden waren senkrecht, wie in Fig. 7, bei den folgenden Versuchen allerdings etwas höher angebracht. Bei allen Versuchen war die Lösung zunächst bei 35° C eingestellt und dann auf die konstante Temperatur von 28° gebracht. Bei diesem Vorgehen bildeten sich auch ohne Feld Kristalle, aber nur in geringer Zahl, die den Boden des Gefäßes gleichmäßig bedeckten.

Vollzog sich derselbe Vorgang im ruhenden elektrischen Felde von 1000 Volt/cm, so erschienen plötzlich im Umkreis von etwa 1 cm Abstand von der Anode eine große Menge glitzernder Kriställchen, die durchaus die Kristallform des Schwefels (111) zeigten (Fig. 10). Die Kriställchen standen mit ihrer c-Achse den Kraftlinien parallel und waren in lebhafter Bewegung. Jedes einzelne Kriställchen wurde von der Anode angezogen, nach der Berührung mehrere Millimeter abgestoßen, um dann sofort wieder von der Anode angezogen zu werden. Da das wachsende Kriställchen dabei schwerer wurde, geriet es bei dem wiederholten Auftreffen allmählich an den unteren Rand der Anode und fiel schließlich zu Boden. Die Strömung der im elektrischen Feld rotierenden Flüssigkeit (Fig. 8)

verhinderte eine symmetrische Aufschichtung der abgefallenen Kriställchen, indem sie die der Kathode zugekehrte Böschung der unter der Anode aufgetürmten, zum Schluß 2—3 cm hohen Schwefelaufschüttung verflachte und die etwa 1 mm großen Kriställchen mit der Strömung nach der Kathode hintrug. Die Bildung neuer Kristallindividuen vollzieht sich so schnell, daß wenig Schwefel für das Weiterwachsen der abgesunkenen Kristalle vorhanden ist, so daß die abgesunkenen Kriställchen fast nicht mehr an Größe zunehmen. Auf dem Wege von der Anode zur Kathode fallen die meisten Kriställchen wegen ihrer Schwere zu Boden. Der von der Kathode zur Anode zurückkehrende Flüssigkeitsstrom enthält daher keine Kriställchen mehr. Wird das Feld abgeschaltet, so hört die Keimbildung sofort auf.

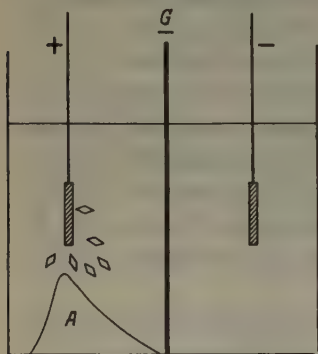


Fig. 10.

Die Rotation verhindert eine genaue Feststellung des Entstehungsortes der Kriställchen. Um festzustellen, ob der eigentliche Ort der Entstehung in der Nähe der Anode liegt oder ob die Kriställchen etwa durch die Rotation zur Anode getragen werden, wurde bei G (Fig. 10) ein Messingdrahtnetz mit der Maschenweite von 0,5 mm aufgestellt, das an den Wänden des Troges dicht abschloß und den Kristallisationsraum in zwei gleiche Teile trennte.

War das Netz mit keiner der Elektroden verbunden, so blieb die Kathodenhälfte vollständig keimfrei. Durch die Rotation wurde allerdings ein geringer Teil der bei A abgesunkenen Kriställchen nach dem Kathodenraum hinübergespült, wo er am Boden liegen blieb. Die vom Netz abgefangenen bereits gebildeten Kriställchen häuften sich allmählich am Netz an und versperrten die Gittermaschen.

Wurde das Netz mit der Kathode verbunden, so bildeten sich genau die in der Fig. 10 wiedergegebenen Verhältnisse aus. Nicht nur der Kathodenraum, sondern das Netz selbst blieb völlig kristallfrei. Der ganze in der Kristallisation ausgeschiedene Schwefel sammelte sich unter der Anode an. Es ist dadurch der Nachweis geführt, daß die entstehenden Schwefelkriställchen eine negative elektrische Ladung tragen.

Verbindet man das Messingnetz mit der Anode, so entsteht nichts wesentlich Neues. Das Gitter übernimmt jetzt selbst die Funktionen der Anode, und es vollziehen sich an ihm in der Kathodenhälfte des Kristallisationsraumes alle bereits oben für die Anode beschriebenen Vorgänge.



Daß die Kriställchen von der Anode abfallen, läßt sich nicht in allen Fällen erreichen. Der auf die Anode auftreffende Keim wird nur dann wieder abgestoßen, wenn die Oberfläche gut poliert ist. Wenn durch Rauigkeit oder Oberflächenunregelmäßigkeiten ein Keim festgehalten wird, so wächst er in der Auftreffrichtung, also mit der *c*-Achse in der Feldrichtung, bei genügend lange dauernder Materialzufuhr zu einem großem Kristall aus. Ich erhielt auf diese Weise leicht Kristalle von 1—2 cm Durchmesser. Als Rauigkeit genügt bereits die geringe Oxydation, die Eisenelektroden fast stets aufweisen, aber auch Bohrungen und andere Unebenheiten waren als Ansatzpunkte wirksam.

Messungen über die Wachstumsgeschwindigkeit des festsitzenden Kristalls ließen sich bei der schwierigen Konzentrationsbestimmung nicht anstellen.

Bei den Versuchen im Kristallisationskammerchen war nicht entschieden worden, ob nur die Ansatzpunkte der Kristallisation auf die Anode beschränkt blieben, oder ob auch ein an

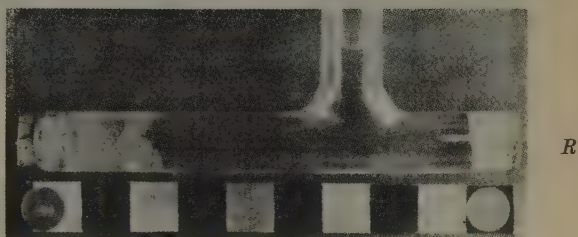


Fig. 11a.

der Kathode vorhandener Keim in seinem Wachstum gehemmt bzw. aufgelöst wird. Um dies zu entscheiden, wurde als Kristallisationsgefäß ein T-Rohr benutzt, das in Fig. 11 wiedergegeben ist. Der senkrechte Stutzen diente zum Einfüllen der Lösung. Das horizontale Stück war beiderseits mit Kork verschlossen, als Elektroden wurden Messingstifte durch die Korkstöpsel hindurchgesteckt.

Diese Gefäßform hatte den Vorteil, daß hier der bereits im Kristallisationskammerchen beobachtete Auflösungs Vorgang noch deutlicher beobachtet werden konnte. Die schwarzen und weißen Flecke des unter dem T-Rohr angebrachten Maßstabes stellen jeweils die Länge 1 cm dar.

Im ersten Versuch (Fig. 11a) wurde das T-Rohr mit übersättigter Lösung dem elektrischen Feld ausgesetzt. Die linke Nadel *L* war positiv, die rechte Nadel *R* negativ geladen. Beim Auskristallisieren schied sich an der Anodenseite der ganze überflüssige Schwefel ab. Die Kathode blieb vollständig frei (Fig. 11a). Kehrete man jetzt das Feld um, so konnte man durch teilweises Auflösen und Wiederauskristallisieren den in Fig. 11b dargestellten Zustand erreichen. Bei *R* wuchs jetzt ein Kristall, weil *R*



Anode war. Bei *L* wuchs der Kristall weiter, obwohl *L* Kathode war, weil man die Auflösung nicht soweit getrieben hatte, daß der an der ehemaligen Anodenseite sitzende Kristall völlig verschwunden war. Damit ist bewiesen, daß Schwefel in übersättigter Schwefelkohlenstofflösung auch kathodenseitig im elektrischen Feld wächst.

Daß die Kathode beim Auskristallisieren von Kristallen frei bleibt, ist also offenbar nur durch die Abwesenheit von Keimen bedingt. Wurde



Fig. 11b.

das Auflösen soweit betrieben, daß die ganze Kristallmasse bei *L* verschwunden war, und hierauf wieder die Kristallisation eingeleitet, so bildete sich der Zustand, der in Fig. 11c dargestellt ist, aus.

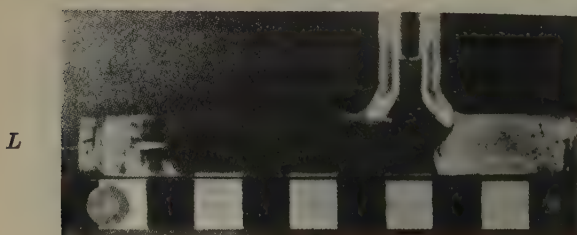


Fig. 11c.

Der ganze überschüssige Schwefel ist wieder an der Anode bei *R* auskristallisiert. Wurde zur Auflösung Schwefel auf dem ganzen horizontalen Schenkel des T-Rohres ausgebreitet und hierauf die Auflösung im elektrischen Feld vorgenommen, so wurde die Kathodenseite zuerst kristallfrei. Beim Wiederauskristallisieren häuften sich die meisten Kristalle an der Anode an. Erneute Auflösung schob das Feld verstreuter Kristalle

noch weiter nach der Anode zurück, so daß auf diese Weise praktisch eine restlose Überführung des überschüssigen Schwefels an die Anode zu erzielen war.

Wurde das Röhrchen (Fig. 11b) bei der Temperatur dem Felde ausgesetzt, bei der gerade Sättigung herrschte, so trat auch nach sehr langen Zeiten (20–30 Stunden) keine Veränderung der Kristallgrenzen auf. Es ist also hierdurch bewiesen, daß die Löslichkeit durch das Feld nicht verändert wird.

Sowohl bei den Versuchen mit Salol als bei der Kristallisation des Schwefels wurde nebenbei auch auf den Habitus der entstehenden Kristalle geachtet. Entsprechend der tiefen Temperatur trat Salol in rautenförmigen Blättchen auf, deren Tafelfläche  $\{010\}$ , deren Kantenzuschärfung der Kristallform  $\{212\}$  entsprach. Das ist in Einklang mit den Untersuchungen von H. Möller (18), der diesen Habitus für die gewöhnliche Kristallisation des Salols unter  $37^{\circ}\text{C}$  erhielt.

Schwefel kristallisierte meist mit der Kristallform  $\{111\}$ , wie es nach den Angaben von Groß verlangt ist. Von einer habitusformenden Wirkung des elektrischen Feldes wurde also nichts bemerkt.

Die Versuche mit Schwefel verlangen also keine Änderung der am Salol abgeleiteten Gesetzmäßigkeit. Man darf also nach den Erfahrungen mit der Schwefelkohlenstofflösung annehmen, daß die Keimgesetze, die am Salol entwickelt wurden, auch auf Lösungen anwendbar sind. Die Untersuchungen an Lösungen werden jedoch erschwert durch die nach Art der Kataphorese in der an sich bewegten Lösung auftretenden Keimwanderung. Die Ursache hierfür ist die von vornherein zu erwartende große Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstante von Lösung und Kristall.

Es ist noch hervorzuheben, daß nach der Coehnschen Regel der kristallisierte Schwefel in Schwefelkohlenstoff positiv geladen sein müßte, wenn man die im Schrifttum vorhandenen Werte für die Dielektrizitätskonstante von Schwefel und Schwefelkohlenstoff zurunde legt. Der Wanderungssinn der Schwefelkriställchen sowie ihr Verhalten der Anode gegenüber zwingen zu der Annahme, daß die aus den Keimen entstehenden Kriställchen negativ geladen sind. Ein Versuch, die Ladung in der Art, wie Tschermak (19) sie beim Natriumacetat feststellte, direkt elektrometrisch festzustellen, schlug bis jetzt fehl.

### 5. Zusammenfassung.

1. Die Keimhäufigkeit von Salol (Salizylsäurephenylester) ist durch Wahrscheinlichkeitsbeziehungen bestimmt.  
Die genauen Keimzeitkurven sind von der Vorgeschichte des Materials abhängig.
2. Die Keimhäufigkeit ist bei gegebenen äußeren Bedingungen der Größe des keimliefernden Schmelzraumes proportional.
3. Alle Keime entstehen durch Anlagerung an Fremdkörper, Kerne, deren Konstitution von der Geschichte der Schmelze abhängt. Unter der großen Zahl vorhandener Fremdkörper sind nur sehr wenige, etwa 1 je  $\text{cm}^3$ , impfend wirksam.

4. Die Ausnutzung der über die Kerne gewonnenen Erfahrung ermöglicht es, die Keimfähigkeit leicht kristallisierender Schmelzen vollständig zu vernichten, so daß es möglich ist, bei beliebigen Unterkühlungstemperaturen beliebig lange haltbare flüssige Substanzen herzustellen.
5. Im elektrischen Feld, etwa 1500 Volt/cm, ließ sich die Keimhäufigkeit auf den doppelten Betrag steigern.
6. Die mathematische Analyse ermöglicht es, einen Unterschied festzustellen zwischen der Vermehrung der Keimhäufigkeit durch das elektrische Feld gegenüber einer Vermehrung durch Vergrößerung der Kernzahl. Es ließ sich zeigen, daß das elektrische Feld nur bei Gegenwart von Kernen keimvermehrend wirkt.
7. Die Strömungen, die in dielektrischen Flüssigkeiten hervorgerufen werden, lassen sich unter Benutzung der Coehnschen Regel erklären. Die Erhöhung der Lösungsgeschwindigkeit wird durch die gleichen Gesetzmäßigkeiten bedingt.
8. Auch in Schwefel-Schwefelkohlenstofflösungen wird die Keimhäufigkeit durch das elektrische Feld vermehrt. Der Unterschied der Erscheinungen gegenüber den Schmelzen wird durch die Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstanten in diesem Falle erklärt.
9. Daß Schwefel aus Schwefelkohlenstoff nicht an der Kathode, sondern ausschließlich an der Anode kristallisiert, steht im Zusammenhang mit der negativen Ladung der mikroskopischen und vielleicht auch submikroskopischen Keime.
10. Das Wachstum der Schwefelkristalle wird durch das Feld nicht in meßbarer Weise beeinflußt.
11. Die Lösungsgeschwindigkeit der Schwefelkristalle in Schwefelkohlenstoff ist an der Kathode größer als an der Anode.
12. Sowohl der Habitus des Salols als der des Schwefels zeigte im elektrischen Feld keine meßbare Veränderung.

Herrn Professor. Dr. R. Groß danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für das meinen Untersuchungen entgegengebrachte Interesse sowie für die stets hilfsbereite Förderung.

Frau Dr. N. Groß möchte ich meinen Dank abstaten für die Überlassung von Präparaten und Messungen, die ich zum Vergleich heranziehen konnte, ebenso der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für zur Verfügung gestellte Apparate.

**Literaturverzeichnis.**

1. Frischauer, L., C. R. Acad. Sci. Paris **148** (1909) 1251.
2. Schaum, K. Naturwiss. **6** (1918) 540.
3. Schaum, K., Z. anorg. allg. Chem. **120** (1922) 241.
4. Schaum, K., Z. wiss. Photogr. **25** (1928) 64.
5. Schaum K. und Scheidt, E. A., Z. anorg. allg. Chem. **188** (1930) 52.
6. Samuracas, D., Z. Kristallogr. **85** (1933) 477.
7. Samuracas, D., C. R. Acad. Sci. Paris **196** (1933) 418.
8. Swinne, R., Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **15**, H. 2, S. 124.
9. Kondoguri, W., Z. Physik **47** (1928) 589.
10. Kornfeld, G., Wiener Ber. **125**, 2bb (1916) 375.
11. Groß, N., Vortr., Naturforscher u. Ärzte, Leipzig 1922.
12. Möller, H., Dissertation, Greifswald 1924.
13. Othmer, P., Z. anorg. u. allg. Chem. **91** (1915) 209.
14. Meyer, J. u. Pfaff, W., Z. anorg. u. allg. Chem. **217** (1934) 257.
15. Coehn, A. u. Raydt, U., Ann. Physik **30** (1909) 777.
16. Grimsehl, Lehrb. d. Physik Bd. 2, Teil 1.
17. Landolt-Börnstein, 5. Aufl. 1931, 2. Erg.-Bd., 2. Teil.
18. Möller, H., Zbl. Mineral., Geol., Paläont. 1925, S. 131.
19. Tschermak, A., Z. Kristallogr. **79** (1931) 465.

Greifswald, am 15. Oktober 1936.

Min.-Petr. Inst. der Universität.

Eingegangen: Januar 1937.

---



## Crystal Polymorphism.

By M. J. Buerger and M. C. Bloom, Mineralogical Laboratory,  
Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, U. S. A.

### Abstract.

A brief résumé of the development of polymorphic concepts is given, showing how the original ideas were modified first by the influence of the viewpoints of the organic chemist on the one hand and of the crystallographer on the other, and finally by the application of thermodynamics and X-ray crystallography. The limitations of the present concepts are outlined showing the need for a more general picture of the nature of polymorphism and an attempt is made to present such a picture based upon structural and kinetic considerations.

It is shown that although a crystalline compound could conceivably exist in an infinitely large number of configuration energy states, only a few discrete states are actually occupied. The polymorphous modifications of a compound thus correspond with the states of an atom. The physical states of a crystalline compound are conditioned by the symmetry of the heat vibration modes. These are conveniently thought of in terms of the individual cluster vibration modes, the clusters being polyatomic vibration groups such as co-ordination groups, ionic groups and molecular groups in the crystal structure. The cluster vibration modes are similar to the vibration modes of polyatomic molecules, except that the "outer" modes are not necessarily excluded. The symmetry position occupied by the cluster in the structure is conditioned by the symmetry of the vibration mode. Since the various vibration modes have various kinetic energy capacities, those of increasing capacity are called forth as a compound traverses a field of increasing temperature; at the same time the compound assumes a series of states of increasing configuration energy. The "outer" modes are common in certain states of structures whose clusters include molecules or molecular groups; rotational modes are rather well known.

### Introduction.

The basic causes of polymorphism have received serious attention from comparatively few workers. Investigators have been concerned almost exclusively with transformation conditions, with the determination of crystal structures of known polymorphs, with conditions of generation, or with the discovery of new examples. With the accumulation of data there is developing a gradual realization of the generality of polymorphic behavior, but to many chemists polymorphism is still a somewhat strange and unusual phenomenon. In this paper a brief review of the development of polymorphic concepts is given and an interpretation of polymorphism is given in terms of the structural and kinetic requirements of the solid state. It is hoped that this interpretation may serve to emphasize the fact that polymorphism is an inherent property of the solid state and that it fails to appear only under special conditions; that it may serve to

focus attention upon the fundamental mechanism of polymorphic change; and finally that it may aid the development of quantitative relationships between crystal structure, free energy, and "lattice" energy, which will allow definite predictions of what may be expected in any given case.

### Historical Development of Polymorphic Concepts<sup>1</sup>).

The conclusion reached by Klaproth in 1798 that calcite and aragonite were of the same chemical composition was contrary to all the accepted ideas of the time and though Thenard and Biot<sup>2</sup>) drew the conclusion: "The same chemical elements combined in the same proportions can form compounds differing in their physical properties either because the molecules of these elements have the intrinsic faculty of combining in different ways or because they acquire this faculty through the temporary influence of a foreign agent which afterward disappears without the combination destroying itself," the idea was not universally accepted until the publication in 1822—23 of Mitscherlich's classic papers on the arsenates and phosphates<sup>3</sup>) and on sulphur<sup>4</sup>) established beyond all doubt "that one and the same substance composed of the same elements combined in the same proportions can assume two different forms." The first comprehensive picture of the nature of polymorphism was revealed by Frankenheim<sup>5</sup>) in 1839 in a most remarkable paper. Frankenheim observed under the polarizing microscope that  $KNO_3$  crystallizes from solution at room temperature mainly in calcite-like rhombohedra but that after much of the crystallization has progressed in this way, an aragonite-like prism originating from some rough surface spreads its dendrites into the liquid and destroys the original calcite-like rhombohedra on contact, each rhombohedron being broken up into a large number of small crystallites of the aragonite type. He found, however, that somewhat above  $110^\circ C$  this action ceased and the calcite form was obtained exclusively. He was able by careful manipulation at low temperature to obtain the calcite-like form, but showed that, when thus obtained, the crystals would sometimes transform on scratching, and always on being brought in contact with the aragonite-like form. He demonstrated that  $HgI_2$  undergoes a similar transformation and by superimposing upon his microscopic observations the technique of cooling curve analysis originally developed by Rudberg<sup>6</sup>) for alloys, he was able to apprehend completely the nature of the phenomena. He concluded (1) "Isomers" have different melting and boiling points and their vapors have different densities. (2) There is a definite temperature of transition of a low temperature form  $A$  to a higher temperature form  $B$ . (3)  $A$  cannot exist at a higher temperature than its transition point but  $B$  can exist below the transition point and can in fact be generated in this region; its existence under these conditions is, however, precarious. (4) At temperatures below the transition point,  $B$  goes

1) For a full discussion of early history, see Arzruni, A., *Physikalische Chemie der Krystalle*, Braunschweig 1893.

2) Thenard, L. J., and Biot, J. B., *Soc. d'Arceuil* 2 (1809) 206.

3) Mitscherlich, E., *Ann. Chim. Physique* 19 (1822) 350.

4) Mitscherlich, E., *Ann. Chim. Physique* 24 (1823) 264.

5) Frankenheim, M. L., *J. prakt. Chem.* 16 (1839) 1.

6) Rudberg, F., *Pogg. Ann.* 18 (1830) 240.

over to *A* upon contact, the change proceeding in all directions from the point of contact but with different speeds for different substances. (5) Sometimes, but not always, at low temperature, *B* goes over to *A* on contact with foreign bodies, on stirring, shaking or scratching. (6) When *A* goes over to *B*, heat is absorbed. Frankenheim noted the complete analogy between such transitions and the solid-liquid transition, pointing out the impossibility of superheating, the possibility of supercooling and of generation of the liquid below its freezing point, the instability of supercooled liquid, upon contact with crystals or with foreign bodies or upon stirring, shaking or scratching. He further pointed out that one should not consider states of aggregation as consisting merely of one gaseous state in which repulsion dominates; one liquid state in which adhesion comes into play, but equally in all directions; and several solid states where the attractions in the various directions are unequal, each state being characterized by special symmetry relations; but, that in the gaseous and liquid states also, different degrees of association must be recognized. Frankenheim expressed the idea that each of these different states of aggregation should be looked upon as different substances, alike solely in gross chemical composition and often differing from each other, from the physical standpoint, more than one of them may differ from an isomorph with different chemical composition.

Subsequently Berzelius<sup>1)</sup> 2) suggested that polymorphism of compounds might be due to the polymorphism of one of the constituent elements, thus he attempted to explain the case of pyrite-marcasite by assuming combination of the *Fe* with different polymorphs of *S*. No very definite structural views were proposed, however, prior to those developed by Mallard as a result of his studies on the optical anomalies of crystals.

Mallard<sup>3)</sup> visualized every crystalline substance as an aggregate of minute elementary crystallites which, for a given chemical composition, have only one crystal form, the "true" form of that substance. Frequently these elementary crystallites exist in "limiting forms", i. e., they belong to a given crystal system but have parameters of such a value as to imitate a system of higher symmetry. Thus there are pseudo-cubic crystals which belong really to the tetragonal system etc. The elementary crystallites can pack in a number of ways giving rise to different forms, the ideal form being obtained by the closest packing. The different types of packing give rise to slight density changes and marked changes in optical properties and such changes may well be sensitive to changes of temperature. Mallard states (page 63): "It has been known for a long time that when the same substance displays two fundamentally incompatible forms, often belonging to two different crystal systems, these two forms are always only slightly different and the symmetry of the less symmetrical is very similar to that of the other". Thus, Mallard reasoned, it seems almost certain that the slight structural differences and the differences in optical properties are due to a difference in arrangement of identical elementary crystallites.

O. Lehmann<sup>4)</sup> 5), deriving his ideas mainly from organic compounds, 1877

1) Berzelius, J., Jahresbericht 20, Teil 2 (1844) 13.

2) Berzelius, J., Jahresbericht 23 (1844) 44.

3) Mallard, E., Ann. Mines 10 (1876) 60.

4) Lehmann, O., Z. Kristallogr. 1 (1877) 97.

5) Lehmann, O., Molekularphysik, Leipzig 1888, p. 187 et seq.



et seq., was the next to give new concepts of the relations between polymorphic forms. He introduced the idea that two different types of polymorphism must be distinguished. In the one type which he called enantiotropic, he placed those compounds whose forms went through reversible transformations at a given temperature, i. e., those which going in either direction transformed the one into the other or the other into the one, under the influence of temperature alteration. In the other type which he called monotropic, he placed those compounds whose forms went through irreversible transformations, that is, in which the one form could be made to transform into the other, but the reverse process could not be effected. He showed that with increasing temperature and thus with increasing agitation of the molecules, the transformation to the stable form is more readily accomplished and concluded that the monotropic (less stable) form would have a lower melting point due to the greater ease with which this grouping can be destroyed. He demonstrated that organic chemistry contains many compounds which crystallize readily from the melt in monotropic forms. He pointed out that Frankenheim's idea of the impossibility of superheating does not apply rigorously to the solid state as many low temperature forms, viz. sulphur can be brought to the melting point without undergoing the solid state transitions which might be expected.

Seeking an explanation for the distinction between enantiotropic and monotropic forms, Lehmann took the structural viewpoint of organic chemistry rather than the crystallographic viewpoint of Mallard, and postulated that polymorphism was due, not to re-arrangement of the packing of elementary units but to changes in the structure of these. Lehmann's elementary units were aggregates of chemical molecules which he called "physical molecules". These elementary units he regarded as differing from each other in two ways. First, they might differ in the number of individual chemical molecules contained in each "physical molecule". These Lehmann called "physical polymers". Second, if the number of chemical molecules contained were the same they might differ in the mode of arrangement of the chemical molecules within the "physical molecules". These he called "physical metamers". In the first case Lehmann visualized a reversible transition from elementary units of larger size to elementary units of smaller size with increase of temperature, i. e., reversible polymerization. This was Lehmann's picture of enantiotropy. In the second case, however, Lehmann saw no relation between mode of arrangement and temperature. He assumed that one of these modes of arrangement must be the stable one and that increase in temperature would merely aid in shaking the unstable into the stable orientation. This was his picture of monotropy.

This extension of the structural viewpoint of organic chemistry to polymorphism was carried further by Geuther<sup>1)</sup> who, deducing the existence of a disulphuric acid  $H_4S_2O_8$  from the structural relations of certain organic sulfates, sought to explain the polymorphism of numerous inorganic sulfates on the basis that one polymorph was the salt of mono- and the other of disulphuric acid. He further postulated two carbonic acids as the reason for the calcite-aragonite relation.

This tendency to interpret polymorphism as a manifestation of some sort of molecular isomerism was attacked by Wyruboff<sup>2)</sup> who pointed out that with

1) Geuther, A., *Ann. Chemie* **218** (1883) 288.

2) Wyruboff, G., *Bull. Soc. Min. France* **13** (1890) 277.



isomers not only physical but more especially chemical differences can be demonstrated, whereas with true polymorphs the differences are purely physical in nature. Thus, for example, different isomers give different products as a result of substitution or oxidation reactions; different polymorphs, on the other hand, give identical reaction products, although their speeds of reaction may differ. This identity of chemical behaviour, said Wyruboff, is the fundamental property which distinguishes polymorphous modifications from isomeric ones. Polymorphous forms are distinguishable only through their physical properties.

In a like manner polymorphism is fundamentally different from pseudosymmetry. For while pseudosymmetrical crystals formed by twinning etc. are optically inhomogeneous, true polymorphs are homogeneous, their optical properties remaining constant from point to point. The differentiation of polymorphism from chemical isomerism and pseudosymmetry having been made, Wyruboff took to task Lehmann's theory of "physical isomerism" as well, calling it a purely verbal explanation connected in no way with the fundamental laws of crystallography and incapable of experimental testing.

In place of Lehmann's classification of polymorphs, Wyruboff offered his own based on crystallographic principles. Of the great number of polymorphs known, only a few had been investigated with regard to crystal form and mode of transformation with any precision, but among these Wyruboff found two distinct classes:

1. That class in which the change of form, generally reversible, is effected without destroying the homogeneity of the body and without modifying the external form. In such cases the crystal transforms into another single crystal or into a large number of small crystals rigorously parallel to each other and conserving the axes of symmetry of the parent crystal. In this class of substance, the most symmetrical form is least stable at low temperatures without exception, heat being required to call it forth. From the mode of transition which produces new crystals isoaxial with the old, this class of substance Wyruboff called "isoaxial" polymorphs.

2. This class, containing the greatest number of substances, consists of those polymorphs which transform in such a manner that the parent crystal is broken up into a great number of individual crystals without a definite contour and which are oriented at random with respect to their axes of symmetry. The transformed crystal loses its homogeneity, becomes more or less clouded and even opaque. When the transformation is reversed, the individual crystals remain in their random orientation. The phenomenon is the same as that observed with pseudomorphs. With this class of polymorphs it is true in the majority of cases that the high temperature form is the more symmetrical, but this is not the universal rule as it is with the first class. Because of the mode of transformation, giving rise to crystals oriented at random with respect to their axes of symmetry, Wyruboff called this second class of polymorphs "heteroaxial".

Ostwald<sup>1)</sup> was the next to make a major effort to explain polymorphic phenomena. He concerned himself mainly with the question "How can the generation of unstable forms be explained?" Since thermodynamic studies had now definitely established the fact that monotropic forms have a lower melting point than the

---

1) Ostwald, W., Z. physik. Chem. 22 (1897) 306.

corresponding stable forms and also that unstable forms have a greater solubility in a given solvent than the corresponding stable forms, Ostwald looked to the phenomena of supercooling and of supersaturation for the answer. He made an exhaustive study of the published literature, supplemented this with research of his own and reached the following conclusions:

The cooling of a vapour or a liquid is always accompanied by supercooling phenomena prior to the development of a new phase and similarly, cooling or concentration of a solution is always accompanied by supersaturation phenomena prior to the development of a new phase. In the case of supercooling this may be so pronounced that the stability field next to the vapor or liquid may be passed over prior to the appearance of the new phase. Thus in Fig. 4, the liquid might supercool below  $T_x$  without separating a solid phase. In such a situation solid II would be the stable one but solid I will usually come out first and then change over to solid II with speeds which will vary with the nature of the substance and its environment. In cases where solid I is not observed under these conditions, it may be due to the fact that its speed of transition to solid II is too rapid for observation.

To explain this appearance of unstable phases Ostwald reasoned, by analogy with the gas-liquid phase transition theory developed by J. J. Thomson<sup>1)</sup> and Van der Waals<sup>2)</sup>, that the region of supercooling is sharply divided into two parts. In the first, the metastable region, only seeding will cause crystallization, but in the second, the labile region, crystallization occurs spontaneously. He conceived the appearance of unstable forms as due to the fact that the supercooled liquid reached the labile region of the unstable form while yet in the metastable region of the stable form. (See Fig. 4).

Ostwald himself<sup>3)</sup>, however, recognized that the data upon which he based his concept of the metastable region might be inadequate and that further research might show that if sufficient time were allowed for crystallization to occur, the metastable region might shrink to very small values, utterly insufficient to support the theory.

That this is the case has been indicated by subsequent work. Moreover, the work of De Coppet<sup>4)</sup> had shown as early as 1872 that the temperature of spon-

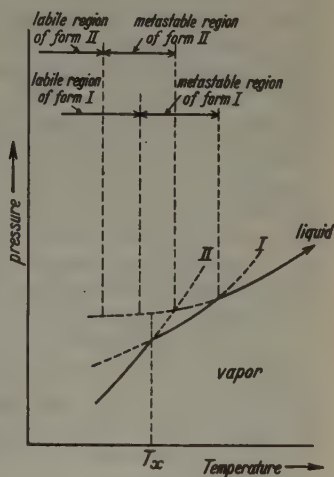


Fig. 4.

1) Thomson, J. J., *Philos. Mag.* (4) **43** (1872) 227.

2) Van der Waals, *Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes*. Leipzig 1881.

3) Ostwald, W., *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, 2. Aufl. Bd. II, Teil 2 (1896—1902) 773 et seq.

4) De Coppet, L. G., *Bull. Soc. chim.* **17** (1872) 146.

taneous crystallization from supersaturated solutions could be raised merely by using a larger quantity of substance. Such a result is explicable on the basis that crystallization is a chance phenomenon but inexplicable in terms of a metastable region. That we are dealing here with a chance phenomenon has been demonstrated by the work of Othmer<sup>1)</sup> and Tammann<sup>2)</sup> <sup>3)</sup> though as pointed out by the latter there is a theoretical necessity for the existence of a small region of metastability in the case of solutions due to the change of solubility with crystal size.

Toward the end of the 19th century<sup>4)</sup> <sup>5)</sup>, the development of thermodynamics and especially the application of the Gibbs phase rule and the Clapeyron equation to solid state equilibria, established beyond all doubt the general equilibrium relations which must exist among polymorphous forms, stimulated the development of new and precise methods for the determination of transition points and brought to light the effect of pressure upon polymorphic equilibria and the effect of solvents in accelerating transformations. By the use of the microscope with heating stage, of the dilatometer, by vapor pressure and solubility measurements, by cell measurements, etc. as well as by refinement of cooling curve and heat measurement technique, transition points and stability relations have been and are being established with ever greater precision and the generality of polymorphic phenomena is being emphasized constantly by additional discoveries. The conclusions of Frankenheim, with the minor exception previously noted, have been shown to be of general validity. Lehmann's division of transformations into monotropic and enantiotropic cases has also proved valid, though as suggested by Lehmann himself, and later emphasized by Tammann, a phase monotropic under the conditions investigated, may have a stability region beyond the range of experiment.

In 1910 Smits<sup>6)</sup> <sup>7)</sup> proposed a theory in which he combined the organic structural viewpoint of Lehmann with the thermodynamic concepts of multi-component systems. He attempted to explain the phenomenon of polymorphism and the generation of unstable forms by assuming that the solid state is a mixture of "pseudo-components", i. e., of different types of molecular aggregates of the same chemical compound. The crystalline state of a substance according to Smits, would then be a state of inner equilibrium between the "pseudo-components", just as the state of a liquid or gas at a given temperature may be an equilibrium mixture of different molecular species, i. e., different polymers or isomers. The generation of a given form then would depend upon the distribution of these "pseudo-components" in the solution or melt prior to its formation. The resulting solid would be a mixed crystal of the "pseudo-components", and the generation of unstable

---

1) Othmer, P., *Z. anorg. allg. Chem.* **91** (1915) 249.

2) Tammann, G., *States of Aggregation*. Translation by Mehl, New York 1925, p. 220 et seq.

3) See also Young and Van Sicklen. *J. Amer. Chem. Soc.* **35** (1913) 1067.

4) Schwarz, W., *Beiträge zur Kenntnis umkehrbarer Umwandlungen*, Thesis, Göttingen 1892.

5) Van't Hoff, J. H., and Cohen, E., *Studies in Chemical Dynamics*, translated by T. Ewan, London. 1896.

6) Smits, A., *Chem. Weekblad* **7** (1910) 79 and 155.

7) Smits, A., *The Theory of Allotropy*, translated by J. S. Thomas, London 1922.



forms would indicate departure from the equilibrium between these "pseudo-components" within the crystal.

Tammann<sup>1)</sup> <sup>2)</sup> brought the organic structural viewpoint more in harmony with crystallographic considerations. From studies of equilibria extending to high pressures, he found that certain organic compounds not only showed no transitions between two polymorphic forms but that the equilibrium curves were very nearly parallel over the entire range. Such behaviour led him to consider such forms as belonging to what he called a thermal crystal group. He visualized the two modifications as identical molecular species arranged on different lattices, one lattice arrangement being the stable one under all conditions. He initially visualized enantiotropy as impossible in such a case. His picture of enantiotropy was that of a change in the nature of the molecules occupying the points of the lattice. This point of view led him to the conclusion that unassociated liquids, assuming that no association takes place during the crystallizing process, should not show enantiotropy, and investigation, using the Eötvös<sup>3)</sup> <sup>4)</sup> rule as a criterion of association, confirmed this conclusion in a surprisingly large number of organic compounds. However, further data showed exceptions so that he was obliged to postulate that his molecules might differ not only because of polymerization but also because of isomerism. This brings him into the difficulty previously pointed out by Wyruboff. In attempting to extend this viewpoint to  $H_2O$ , for example, Tammann is led to postulate as isomerism "merely a difference in the distances between the atoms within the molecule corresponding to the volume change when one form is transformed into another"<sup>5)</sup>. With the improved knowledge of transformations emanating from the laboratories of Cohen, Tammann, Bridgman, the Geophysical Laboratory, and many others, and with the advent of x-ray crystallography and the knowledge of atomic groupings in crystals made possible thereby, a modification of Wyruboff's division of transitions has been made on the basis of the speed of transformation and its relation to structural changes. As stated by Niggli<sup>6)</sup>, "We can, in general, differentiate between two types of structure, which are connected by means of transformations:

1. Those in which a very simple crystallographic relation obtains between the separate forms. For such cases the transformation [high-low type<sup>7)</sup>] is a purely inner-structural phenomenon, whereby the crystal structure remains, for the most part, the same. Such transformations are according to their (very) nature, enantiotropic; the transformation regrouping follows necessarily at the proper temperature.

2. The forms of the second group (sphalerite-wurtzite, graphite-diamond, quartz-tridymite-cristobalite, calcite-aragonite, etc.) can appear as minerals individually. The crystallographic relations between them are not so simple as those

1) Tammann, G., *Ann. Physik* **40** (1913) 297.

2) Tammann, G., *States of Aggregation*. Translation by Mehl, New York 1925, p. 116 et seq.

3) Eötvös, R., *Ann. Physik* **27** (1886) 452.

4) Ramsay, W., and Shields, J., *Z. physik. Chem.* **12** (1893) 433.

5) Tammann, G., *States of Aggregation*. Translation by Mehl, New York 1925, p. 148.

6) Niggli, P., *Lehrbuch der Mineralogie*, 2. Aufl., I, Berlin 1924, p. 530.

7) Sosman, R. B., *Properties of Silica*, Chem. Cat. Co., New York 1927, p. 47



in the first group. Greater disturbances (translations, gliding, etc) are involved in the transformation [sluggish type<sup>1)</sup>], or else the whole crystal structure is destroyed and a new type of structure results".

Finally, with the growth of x-ray crystallography has come the viewpoint of Goldschmidt<sup>2)</sup> linking isomorphism, morphotropy and polymorphism. Goldschmidt points out that the crystalline structure of a compound is conditioned by the size and polarization properties of the elementary building blocks (atoms or atomic groups). Isomorphism obtains among a series of crystals when the elementary building blocks of any crystal have size and polarization properties within limits which are characteristic for each series. When the limits of size and polarization properties are exceeded in the building blocks, the crystal structure of a new isomorphous series is developed. This change from the crystal structure of one isomorphous series to another may be brought about in two ways. First, for an atom or atomic group of the original series, there may be substituted a corresponding one which produces a new building block whose size and polarization properties are outside the limit which the structure of this series can accommodate, and a new structure is developed. This is morphotropy. Second, if a member of an isomorphous series is constructed of building blocks whose size and polarization properties lie near the limit which the structure of this series can accommodate, changes in the thermodynamic environment may cause this limit to be exceeded and a new structure to be developed. This is polymorphism.

### Present Status of Polymorphic Knowledge.

For the purposes of the present discussion, the general aspects of our present knowledge of polymorphism may be conveniently summarized under three headings.

#### 1. Transformation Conditions.

Thermodynamically only one modification is stable over certain ranges of temperature and pressure. Within this region, all other modifications eventually transform to this modification, the speed of the transformation increasing with the temperature. At the boundaries of this region, the modification previously stable transforms to a new modification with speeds which vary with the type of structural change involved. The sluggish transformation speeds may be greatly accelerated by seeding with the stable phase or by the presence of a solvent.

#### 2. Structural Relations.

Of the theories developed to give a structural basis for transformation behaviour, that of Mallard has possible application to a limited number of transformations of the high-low type. Smits<sup>4)</sup> pseudo-component

1) Sosman, R. B., *Properties of Silica*, Chem. Cat. Co., New York 1927, p. 47.

2) Goldschmidt, V. M., *Det Norske Vid.-Akad. Skr. Oslo* 2 (1926) 90.

3) Goldschmidt, V. M., *Transactions of the Faraday Society* 25 (1929) 253.

4) See Niggli, P., *Z. Kristallogr.* 56 (1922) 533 (for full discussion).

solid solution is in conflict with the results of crystal structure analysis. The Lehmann-Tammann molecular picture, whatever its value for organic compounds, is inapplicable to most inorganic compounds, where molecules are not distinguishable. Modern knowledge of crystal structure gives us a picture of polymorphic transformation as the rearrangement of atoms or atomic groups in a space lattice. The rearrangement may be a slight reorientation of identical groups; it may be a complete reconstruction involving either these groups or new groups of different primary coordination number. This picture is one which indicates the nature of the differences in polymorphs but offers no explanation of why two different forms should exist, or especially, why one or the other should be called forth by changes in the thermodynamic environment.

Goldschmidt's analysis has brought with it an insight into why the influence of the thermodynamic environment should call forth new atomic arrangements in those cases of polymorphism where some atomic size is near the borderline of geometrical possibilities in a given isomorphous series. The polymorphic change is then induced by the geometrical necessity for change in primary coordination number as the change in thermodynamic environment induces slight changes in atom size. Such a mechanism, however, does not serve to explain the polymorphic changes in  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeS}_2$ , or, in general, in any case in which no change in primary coordination number is involved, nor is the theory obviously capable of extension to molecular structures. For, in these structures, for example in organic compounds<sup>1</sup>), the primary coordination number is ordinarily so low and the inter-molecular distance is usually so great as to impose practically no geometrical restrictions upon the structure.

### 3. Genesis.

The work of Tammann<sup>2</sup>) and others indicates that the development of crystal forms is conditioned by the groupings in the fluid state from which the crystal originates and that the appearance of crystal nuclei is a chance phenomenon, several forms often being generated at once. The number of nuclei of a given form generated is a function of the temperature as well as of the nature of the fluid state from which the crystal originates. However, the form which will be generated from

1) Robinson, B. W., Die Methoden und Ergebnisse der Erforschung organischer Strukturen am Davy-Faraday-Laboratorium, in Ergebnisse der Technischen Röntgenkunde IV. Akademische Verlagsgesellschaft mbH. Leipzig 1934.

2) Tammann, G., States of Aggregation. Translation by Mehl, New York 1925, p. 220 et seq.

vapor, liquid, or solution when the thermodynamic phase region of the solid state is entered, can not at present be predicted upon any theoretical basis.

Before leaving this résumé one additional result of the impact of thermodynamics upon the concept of polymorphism should be mentioned. The utilization of discontinuities in physical properties as criteria of polymorphic change developed the need for a new definition of polymorphism, for such discontinuities were not always found accompanied by such radical changes in crystal form as produced the initial definition<sup>1)</sup> <sup>2)</sup>. Thus, various attempts are being made to redefine the term polymorphism more adequately. For the purposes of this paper, the definition of Barth<sup>2)</sup> will be accepted, — "Polymorphism includes every possible difference encountered in the crystalline lattice of a substance of constant chemical composition, excepting homogeneous deformations."

### Major Questions.

Two major questions demand answer:

1. What fundamental property of crystalline matter calls forth different forms of the same chemical substance in compounds of all types and causes the appearance of discontinuous jumps in physical properties at definite transformation points?

2. What are the factors which determine what particular crystalline form will be generated from vapor, liquid, or solution when the thermodynamic phase region of the solid state is entered?

The present paper is an attempt to give some answer to the first question. In future publications the writers will give attention to the second question.

### An Interpretation of Polymorphism.

#### Introduction.

It would seem that in view of the advances in structural crystallography and in certain aspects of kinetic theory, a new interpretation of polymorphism is in order. The following specific structural and kinetic picture of polymorphism is offered. In this treatment, the effects of large pressures on polymorphic phenomena are purposely disregarded. A consideration of pressure effects would unnecessarily complicate, without adding anything which would fundamentally effect, the picture

1) Sosman, R. B., *Ceramics Conference Proceedings, Bulletin 14*, Penn. State College 1934.

2) Barth, T. F. W., *Amer. J. Sci.* **27** (1934) 273.

here presented, and it is felt that it is best to simplify the discussion as much as possible in an initial treatment.

In certain respects, crystalline matter and atoms are comparable kinds of systems in that they exist in discrete states. This point of view is common enough in developing the properties of atoms, but it is somewhat unusual applied to crystals. It offers a convenient approach to the problem of polymorphism in this instance.

### Energy Levels in the Crystalline State.

For any given chemical compound, there are an infinitely large number of ways of arranging its atoms with crystalline regularity, varying all the way from laying the atoms in one of the possible single orderly rows, to packing the atoms in one of the ways most economical of space. Each such arrangement is a conceivable polymorphous modification of the compound, and each has its own potential energy of configuration (*configuration energy*). So far as static arrangements under negligible pressure are concerned, only one modification is stable — that one with the least configuration energy. When temperature is taken into account, however, it is evident that the stable arrangement need not be the one which has the least configuration energy, but rather the one which has the least configuration energy compatible with the ability to accommodate the necessary thermal motions at that temperature. With rising temperature, therefore, a crystalline compound may assume a series of states of increasing configuration energy to accommodate the increasing thermal agitations. It is thus evident that "lattice" energy calculations based upon a static model do not necessarily give information leading to the prediction of the stable form of a structure. The structure predicted as stable from such calculations will, indeed, be stable at low temperatures, but with increasing temperatures, the structure of lowest "lattice" energy may no longer be the one of least free energy and hence no longer the stable one.

Now, a point of great interest here is that not all possible states of increasing configuration energy are occupied when the temperature is increased, but only certain discrete ones, the intermediate states never being assumed. To justify this statement, consider an especially convenient set of cases, namely the structural pairs:

cubic close packing . . . . .	hexagonal close packing
sphalerite . . . . .	wurtzite
cristobalite . . . . .	tridymite,



between whose members there are known to be temperature inversions. Each of the two members of the pairs have admittedly different configuration energies. The structures<sup>1)</sup> of these pairs are so related that alternative mixed packings consisting of varying proportions of each member could be constructed. A semi-continuous set of values of intermediate configuration energies exist for the infinite number of possible intermediate types, yet these other possible modifications are not observed.

Evidently, then, with rising temperature, certain possible configuration states are excluded. These conditions may be represented diagrammatically as in Fig. 2. In this diagram, the slight changes of

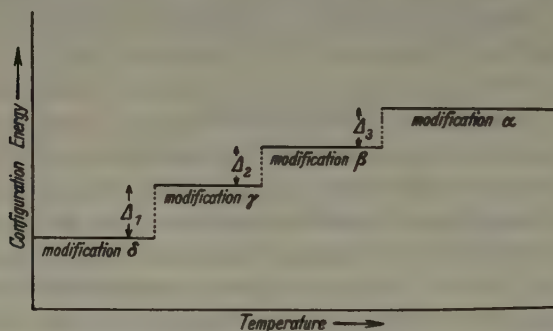


Fig. 2.

configuration energy accompanying thermal expansion are ignored for simplicity. The several actually observed polymorphous modifications are separated by configuration energy quanta  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  and  $\Delta_3$ . ( $\Delta_T$  is substantially the difference in configuration energies of the two forms at the transformation temperature. It differs from  $\Delta_0$ , the configuration energy difference at absolute zero, i. e., the static configuration energy difference, by the amount  $\int_0^T (C_p - C'_p) dT$ . This neglects small volume changes.) The configuration energy increases with rising temperature in these steps, all other intermediate stages being excluded. If, on falling temperature, a higher temperature modification should persist below its inversion point (the vertical "risers"), then that form becomes unstable with respect to the modification represented by the solid line below it.

1) Ewald, P. P., and Hermann, C., *Strukturbericht I*. 1913—1928, p. 13, 16; 76, 78; 169, 171.

According to van't Hoff's law of movable equilibrium<sup>1)</sup> and, more generally, according to Le Chatelier's theorem<sup>2) 3)</sup>, a polymorphic transformation which takes place with increasing temperature must be accompanied by an *absorption* of heat. Since, neglecting volume changes, this latent heat is transformed into configuration energy, it follows that the configuration energy must increase with a polymorphic transformation occurring with rising temperature. In Fig. 2, therefore, all the  $\Delta$ 's must be positive, and the configuration energy diagram must present the appearance of a series of steps rising, without exception, with rising temperature. Now the configuration energy of a crystal includes its electron energy levels as well as the potential energies due to the coordination of its atoms (these two classes of energies may, of course, be interrelated). An increase in coordination energy is ordinarily due to bent bonds, or to lower net coordination in the sense of stretched or fewer bonds. In the case of configuration energy increases being due to bent bonds, the higher temperature form may be expected to display the greater distortion of bond angles. In the case of stretched or fewer bonds, the high temperature form may be expected to have a packing of lower coordination, more especially of lower secondary coordination. This affords an explanation of the more open structures of the high temperature forms of certain polymorphous compounds ( $\text{SiO}_2$ , for example). Of course, bond angle changes and net coordination changes may appear together in the high temperature forms, and this may be complicated by electron energy level changes (for example, valence changes, to take an extreme instance), so that the net structural change on increase of configuration energy is not easily predictable.

Although Fig. 2 is arranged in a form to express a certain viewpoint, it is essentially a (slightly simplified) representation of fact. It is now important to inquire into the exclusion of intermediate possible configuration energy levels.

#### Cluster Vibrations<sup>4)</sup>.

Crystal structure analysis has demonstrated that crystalline phases are composed, in general, of repeated clusters of atoms. Contrary to the older views, these clusters are not necessarily the ordinary chemical

1) van't Hoff, J. H., and Cohen, E., *Studies on Chemical Dynamics*-translation by Ewan, T. (1896) 219 et seq.

2) Le Chatelier, H., *C. R. Acad. Sci. Paris* **99** (1884) 786.

3) Findlay, Alexander, *The phase rule and its applications*. London 1923, p. 46

4) Buerger, M. J., *The kinetic basis of crystal polymorphism*, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **22** (1936) 682-685.

molecules, although this is the case in many organic crystals. Most inorganic crystals are not composed of chemical molecules in the usual sense, but clusters are nevertheless discernible in the form of coordination groups. In some instances the coordination groups are so merged that the crystal appears to be composed of a continuous packing of atoms, as in the cases of the simpler metals. Nevertheless, the clusters still exist, although merged, and it is convenient to speak, in general, of such atom clusters. In the case of structures composed of discrete molecules, the clusters are held to one another by forces of the secondary coordination sphere, and the coupling forces are accordingly quite weak. In crystals built of continuously linked coordination groups, however, these clusters are held to one another by the much stronger forces of the first coordination sphere and the coupling is accordingly quite tight. Under any circumstances, the clusters are coupled together and their motions are not random, but are dependent upon the motions of their neighbouring clusters. A crystal must be looked upon, therefore, as a system of coupled oscillators and the transmission of heat motion through a crystal as a wave phenomenon.

For the present purposes it is somewhat more convenient to think of the heat wave motion of a crystal as resolved into the vibrations of the individual clusters themselves. The three degrees of translatory freedom of each of the atoms may be combined in various ways to form various possible modes of vibration of the discernible clusters in the crystal structure. If the cluster contains  $n$  atoms, then it has  $3n$  degrees of freedom. Omitting 3 degrees of freedom each for translation and rotation of the cluster as a whole, there are  $3n-6$  modes of distortional or "inner" vibration possible<sup>1</sup>). Heat vibrations in a crystal may be more complicated than this for translational and rotational oscillations of the clusters as a whole are not necessarily excluded. Furthermore, except in the simpler cases of crystals composed of a single atomic species, there are several kinds of coordination units, at least one for each non-equivalent atomic species, whose vibrations must be considered in the energy distribution.

The several oscillation modes of the atomic clusters have different energy capacities, i. e., have different adaptabilities to different temperatures. A special calculation will ordinarily be required to specify the thermal capacity of each vibration mode for each possible cluster type under given conditions.

The reason why a structure of great thermal storage capacity is not

1) Dennison, David M., On the analysis of certain molecular spectra. *Phil. Mag.* **1** (1926) 498.

assumed throughout the entire temperature range is because such a structure need not necessarily be the configuration alternative of least configuration energy. Such a structure might be statically unstable, and tend to collapse when the thermal oscillations are reduced. The history of a substance passing through a temperature field is one of assuming a structure of lowest permissible configuration energy consistent with one having the lowest bond disrupting tendency (vapor pressure) for a given kinetic capacity. If, perchance, the configuration of least configuration energy is simultaneously the one of least bond-disrupting tendency, then the compound has only one stable modification, although unstable modifications are possible.

The non-appearance of configurations of intermediate configuration energy, mentioned above, may now be explained on the following basis: For a given temperature, a certain kinetic capacity is required, and this can be supplied, without disrupting bonds, by a certain vibration mode<sup>1</sup>) or mode combination of the cluster. Since the vibration mode of the cluster is limited or controlled by its environmental symmetry, structures not characterized by the appropriate cluster symmetry are excluded. This condition is equivalent to saying that structures not adapted to transmitting a certain mode of wave motion are excluded, a condition similar to that for the exclusion of intermediate electron configurations in the atom. This excludes many structures of intermediate configuration energy.

A more specific picture of polymorphic transformations involving configuration energy changes at definite transition temperatures may now be given (for simplicity, gradual transition types are omitted here): At absolute zero, the atoms are in stable configuration in a structure which has the least potential energy. At any real temperature, the atoms vibrate, and, because some sort of atomic clusters are generally distinguishable in crystals, these clusters, in general, become thermal vibration units in a vibrating system. For very low temperatures, the cluster has a definite vibration mode or mode combination whose symmetry is consistent with that of the unheated static structure. As the temperature is increased, the thermal vibrations increase giving rise to increasingly strained bonds. This means that the vapor pressure increases with temperature. Before this leads to disruption of many of the bonds in melting, another situation may develop: If there exists an alternative structural configuration capable of storing kinetic energy with less bond disrupting effect than the one based on the original mode of cluster vibration, then this new structural configuration will



be one of less vapor pressure, and the old structure will tend to transform into it. This new configuration may differ from the old in several possible ways:

a) The original cluster type may be retained but relinked in a different fashion, or distorted so that the new structural symmetry permits a vibration mode of the same kinetic capacity just above the transformation temperature, but of less bond disrupting tendency and therefore of less vapor pressure. This kind of transformation is one of change of symmetry of cluster position with change of symmetry of cluster vibration mode. Such a change involves no change in first coordination number because the cluster type is retained and only its relation to other clusters is changed. This involves a change in the secondary coordination realm only.

b) The original cluster type may be abandoned in favour of a new cluster type, whose new configuration (either as a molecule or as a coordination group) permits the same kinetic capacity just above the transformation temperature by one means or another, with less bond disrupting tendency and consequently less vapor pressure.

One or the other of these situations may develop as many times in the course of a temperature increase as there are vibration modes or mechanisms of the original cluster or of alternative clusters, provided:

1) That the vibration modes are of continually increasing kinetic energy capacity per bond breaking tendency.

2) That there exist structures characterized by cluster symmetries capable of accomodating the above cluster vibration symmetries.

3) That the absolute values of the bonding forces are not statistically exceeded in the above cluster vibrations to produce melting.

#### Relation between Symmetry and Temperature.

It has often been remarked<sup>1) 2)</sup> that the high temperature modifications of a substance tend to form more symmetrical crystals than the lower temperature modifications. Thus, many high temperature forms are isometric, the lower temperature forms being of inferior symmetry (although this is not, of course, an invariable rule). The high point-group symmetry requires special space group positions of high symmetry. If a cluster occupies such a high symmetry location in the structure, its vibration mode may be expected to be correspondingly symmetrical.

1) Wyruboff, G., Bull. Soc. Min. France **13** (1890) 277.

2) Bowen, N. L., and Greig, J. W., The crystalline modifications of  $NaAlSi_3O_8$ . Amer. J. Sci. (5) **10** (1925) 210—211.

Highly symmetrical vibration modes are commonly "breathing" modes, i. e., vibration types consisting of a dilation and contraction of the entire cluster. Such modes stretch all chemical bonds at once and are consequently modes of relatively high frequency and high energy capacity, in contrast to those modes in which the vibration consists chiefly of the "bending" of certain chemical bonds. Thus, high crystal symmetry commonly correlates with high energy capacity of the vibration mode of the cluster or, to put it another way, high temperatures require high energy capacities for the cluster vibrations and this usually calls for symmetrical crystals. Many of the high temperature modifications are consequently isometric.

#### Molecular Structures.

In crystal structures involving discrete molecules, as in most organic compounds, the binding forces within the molecule are very strong in comparison with the forces which bind the molecules together to form crystals. Thermal agitation may often be expected therefore to set the molecules into vibration as units, i. e., the molecules ordinarily will respond to acceptance of thermal energy by "outer" rather than "inner" vibration modes. In a sense this may be looked upon as due to the fact that the "outer" modes of translatory and rotatory vibrations are those of lesser energy levels, and hence are excited more easily. The arrangement of molecules in molecular crystals may therefore often be expected to be conditioned by the space requirements best adapted to "outer" vibration modes. Transitions may be accordingly expected between different structures composed of identical molecules in different packing arrays, each adapted to different vibration types. Different polymorphic modifications may also be composed of similar molecules differing by the twisting of one about certain bonds, to give rise to structures of the same but differently shaped molecules.

#### Structures Involving Rotation Modes.

"Outer" modes of vibration are common if the structure contains discrete molecules, molecular groups, or, in general if clusters are discernible in which the inter-cluster bindings are weak and the intra-cluster bindings are relatively strong. Some type of rotational mode is quite common. Several classes of inversions to rotational modes exist:

1. The sharp inception of cluster rotation at a given temperature, accompanied by an increase in configuration energy and latent heat effects.

2. A gradual inception of cluster rotation over a range of tem-

perature<sup>1) 2) 3) 4)</sup> accompanied by a gradual increase in specific<sup>5) 6)</sup> heats, in place of a sharp latent heat.

3. It has already been pointed out<sup>7)</sup> that the gradual transition of 2, above, passes into an ordered-disordered transformation if the clusters merge.

4. The ordered-disordered transformation degenerates into ordinary diffusion if the crystal consists of a single atomic species<sup>7)</sup>.

---

1) Pauling, Linus, The Rotational Motion of Molecules in Crystals. *Physic. Rev.* **36** (1930) 430—443.

2) Kracek, F. C., Posnjak, E., and Hendricks, S. B., Gradual Transition in Sodium Nitrate. II. The Structure at Various Temperatures and its Bearing on Molecular Rotation. *J. Amer. chem. Soc.* **53** (1931) 3339—3348.

3) Kracek F. C., Hendricks, S. B., and Posnjak, E., Group Rotation in Solid Ammonium and Calcium Nitrates. *Nature* **128** (1931) 410—411.

4) Hendricks, S. B., Posnjak, E., and Kracek, F. C., Molecular Rotation in the Solid State. The Variation of the Crystal Structure of Ammonium Nitrate with Temperature. *J. Amer. chem. Soc.* **54** (1932) 2766—2786.

5) White, Walter P., Extra Specific Heat in Cuprous Sulfide; Specific Heat of Ferrous Oxide. *J. Amer. chem. Soc.* **55** (1933) 1047—1053.

6) Buerger, M. J., The temperature-structure-composition behaviour of certain crystals. *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **20** (1935) 444—453.

7) Buerger, M. J., *op. cit.* 52—53.

Mineralogical Laboratory, Massachusetts Institute of Technology,  
Cambridge, Massachusetts, U.S.A.

Received 1 December 1936.

---

# The Discovery of Braggite.

By F. A. Bannister in London.

The application of X-ray methods to mineralogy has been particularly fruitful in the study of opaque minerals. Where the external characters are insufficient or the technique of reflected polarized light uncertain the separation of a mixture of metallic ores can usually be achieved by X-ray photographs. The variation of chemical composition within any one crystal-phase thus separated may still be considerable and the degree of subdivision of the original ore-sample necessary to yield homogeneous particles controls the number of grains of each crystal-phase that must be set aside for microchemical analysis.

A separation of the mineral constituents of the concentrates from the platiniferous norites of the Rustenburg and Potgietersrust districts, Transvaal was carried out in the following way<sup>1</sup>). The concentrates are not completely soluble in aqua regia. From the insoluble portion originally named cooperite<sup>2</sup>) well-developed crystals of sperrylite and laurite were hand picked and readily determined by X-ray photographs and chemical tests. The remaining fragments, all steel-grey in colour with a metallic lustre and rarely showing crystal forms, were divided by X-ray photographs of separate grains into two groups A and B.

## Cooperite.

Unoriented single crystal photographs of all grains belonging to group A were found to fit exactly over a powder photograph of artificial  $PtS^3$ ). Chemical analyses by M. H. Hey of grains belonging to group A were close to the theoretical values for  $PtS$  but his analyses of artificial material showed slight excess of sulphur.

Further rotation, oscillation and Laue photographs of an oriented grain showed that it possesses tetragonal symmetry with unit-cell contents  $8PtS$  and dimensions  $a$  4.91,  $c$  6.10 Å.; space group

$$D_{4h}^9 = P4/mmc \quad \text{structure-type } B 17^4).$$

1) Bannister, F. A., Min. Mag. London **23** (1932) 188.

2) Cooper, R. A., J. Metall. Mining Soc. South Africa **28** (1928) 281; Min. Abstr. 4—40, also Min. Mag. **21** (1931) 618.

3) Prepared by the fusion of  $\frac{1}{2}$  gm.  $Pt$ , 3 gm.  $K_2CO_3$  and 3 gm.  $S$  in porcelain for 15 minutes.

4) Strukturbericht II (1928—1932), p. 9. An optional setting of cooperite is given,  $a$  3.47  $c$  6.10 Å., and the close relation of  $B 17$  to the blende structure  $B 3$  type is pointed out.



The name cooperite has been retained for this component. The crystal-structure of cooperite is made up of planar groups of four sulphur atoms about each platinum atom and tetrahedral groupings of platinum around sulphur. It is the first binary compound shown to possess a structure in accordance with Pauling's prediction that platinum, palladium and nickel with fourfold co-ordination should form planar  $MX_4$  groups<sup>1</sup>).

### Braggite.

All the particles from group B yielded unoriented single crystal photographs that could not be superposed upon the powder photograph of cooperite. Each photograph, however, fitted exactly over a powder photograph of a few grains from group B. Moreover this "master" powder photograph was practically identical with one of artificial  $PdS$ <sup>2</sup>). Chemical analyses by M. H. Hey of grains from group B showed that the mineral is a monosulphide of platinum, palladium and nickel ( $Pt, Pd, Ni$ ) $S$  the three metals being roughly in the ratio 4.5:2.5:1.0. Analysis of artificial  $PdS$  showed excess sulphur. Minute square prisms with rounded pyramidal faces subsequently discovered amongst group B particles were readily oriented and single-crystal photographs revealed tetragonal symmetry, unit-cell contents 8 ( $Pt, Pd, Ni$ ) $S$  and dimensions  $a$  6.37,  $c$  6.58 Å.; space-group  $C_{4h}^2 = P 4_2/m$  or  $C_4^3 = P 4_2$ .

This new mineral the first to be isolated and determined by X-ray methods was named Braggite in honour of Sir William H. Bragg and his son Prof. W. L. Bragg<sup>3</sup>). Laue photographs show very clearly the absence of planes of symmetry parallel to the  $c$ -axis, and it was at first uncertain whether this was due to the high platinum content of natural Braggite. Recently however, R. H. Atkinson and A. R. Raper of the Mond Nickel Company have prepared minute artificial single crystals of  $PdS$ <sup>4</sup>) which yield Laue photographs showing clearly the lack of symmetry planes parallel to the  $c$ -axis like braggite. Only small differences in the intensities of single crystal photographs of braggite and  $PdS$  can be detected. The unit-cell dimensions of artificial crystals are  $a$  6.43,  $c$  6.59 Å.

1) Pauling, L., J. Amer. chem. Soc. 58 (1934) 1367.

2) Prepared by heating  $PdCl_2$  in a current of  $H_2S$ .

3) Min. Mag. London 28 (1934) 626.

4) Prepared by the precipitation of  $PdS$  followed by melting in vacuo in a sealed tube.

Received 10 December 1936.

# The Structure of Braggite and Palladium Sulphide.

By T. F. Gaskell in Cambridge (England).

The investigation of the structure of Palladium Sulphide  $PdS$  is of double interest. In the first place it is important in order to determine the coordination of palladium, and in the second, because the identification of Braggite ( $Pt, Pd, Ni$ ) $S$ , which is isomorphous with palladium sulphide, by F. A. Bannister<sup>1</sup>), was the first example of a mineral determination carried out solely by X-ray methods.

The structure of braggite was complicated by the large replacement of palladium by platinum and nickel (approx. 4 atoms  $Pt$ , 2  $Pd$ , 2  $Ni$ , 8  $S$ ). The best method of attack was clearly an investigation of the isomorphous synthetic compound  $PdS$ , of which, through the kindness of F. A. Bannister, two single crystals were available. These were small black, metallic, tetragonal crystals, with elongation along the  $c$ -axis, and a flattening perpendicular to one  $a$ -axis, producing a thick plate parallel to the (100) face. Oscillation photographs about the  $c$  and  $b$  axes give  $a = 6.43 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.63 \pm 0.02 \text{ \AA}$ . Assuming a density of 7, there are eight molecules of  $PdS$  in the unit cell, giving the X-ray density 6.69. Oscillation and Weissenberg photographs ( $CuK$  radiation) show a pseudo-cubic character, and the only regular absent reflections to be those for which 001 is odd. There are no planes of symmetry parallel to the principal axes ( $hk0 \neq h\bar{k}0$  and  $hk0 \neq kh0$ ), so that the space group is most probably  $P4_2/m$  or  $P4_2$ .

The determination of the positions of the palladium atoms was made by the direct  $F^2$  Patterson method<sup>2</sup>). The  $F^2$ 's were obtained by estimating visually intensities on Weissenberg and oscillations photographs, and connecting these intensities by their respective polarisation factors  $-\Theta = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta}$ . The measurement of intensities was made by fixing the strongest spot as 100 and estimating the intensities of others on this scale. Cross checks of one spot against another ensure that the right order of intensities is obtained, and an overlap of  $2^\circ$  on the oscillation photographs allows of comparison of different photographs. The results from oscillation and rotation photographs agreed well, as also the  $F^2hk0$  and  $F^2k\bar{h}0$ , which should be equal. No account was taken of absorption, but this should not affect the  $hk0$  reflections much, because the thickness

1) See preceding note.

2) Patterson, Z. Kristallogr. (A) 90 (1935) 517—542.

of the crystal in the  $b$ -direction is not much greater than that in the  $a$ -direction. With the  $h0l$  reflections the larger  $c$ -direction will give an effective decrease of the low order reflections in the  $c$ -direction. This manifests itself as a slight elongation of the peaks in the  $h0l$   $F$  projection. The  $F$ 's are obtained by taking the square roots of the  $F^2$ 's and multiplying by a factor of 10. These were used for the Fourier projections, but are reduced by a factor  $\frac{4}{5}$  for comparing  $F$  observed with  $F$  calculated.

For the  $hk0$  plane the Patterson series may be written  $\sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} F_{hk0}^2 \cos 2\pi(hx + ky)$  — and this was summed by the method of Beevers and Lipson<sup>1)</sup> for the measured  $F$ 's for the  $hk0$  plane.



Fig. 4.  $hk0$  Patterson ( $F^2$ ) Projection. The contours are every 25 units (arbitrary) except the peak at the origin — which is marked every 50 units.

The peaks of the  $F^2$  projection indicate the positions of ends of vectors from the origin. These vectors represent interatomic distances. It will be seen that there are two very large peaks and several smaller ones. This rules out the possibility of one eight-fold position for the  $Pd$  atoms, because there should in this case be only one very large peak and one half the size for the  $Pd$ — $Pd$  distances, and only smaller peaks for the  $Pd$ — $S$  distances ( $F^2S$  approx  $\frac{1}{2}F^2Pd$ ). Four-fold positions for the palladium atoms were tried, since two four-fold

positions should give six equal large peaks and two half size peaks. No combinations of two peaks as the main  $Pd$ — $Pd$  vectors for the two four-fold sets give the other calculated peaks in the observed positions. The restriction of the general positions, because the palladium atoms cannot approach a two-fold or four-fold screw axis nearer than its atomic radius, helped to place the palladium atoms in three different sets, two special two-fold  $(0, 0, \frac{1}{2})$   $(0, \frac{1}{2}, 0)$  and one four-fold with variable  $x$  and  $y$  parameters,  $(x, y, 0)$ , where  $x = .48$ ,  $y = .25$ . The

1) Beevers and Lipson, *Philos. Mag.* (7) 17 (April 1934) 855.

(1) and (2) peaks are larger than the others because of the effect of two *Pd* atoms at  $(0, 0, \frac{1}{4})$  and  $(0, 0, \frac{3}{4})$  lying on the four-fold screw axis. The peak (4) is not accounted for with these positions for palladiums, and is therefore assumed to be due to sulphur atoms in eight-fold positions, the peak indicating  $x = .49$   $y = .32$ . Although the sulphur has an atomic scattering factor only one third that of palladium, a peak on the  $F^2$  projection may arise because the vector represents the interatomic distance between two *S*'s (one vertically above the other) and two *Pd*'s (on fourfold screw axis).

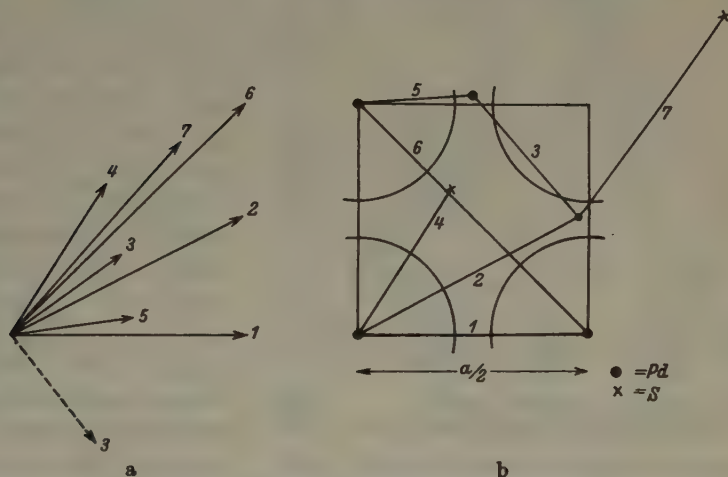


Fig. 2. (a), (b) Showing the vectors from the  $hk0$  Patterson and the corresponding interatomic distances.

The  $hk0$   $F^2$  projection shows that two two-fold positions are occupied by the palladium atoms. For these the  $z$ -co-ordinate is fixed. For the palladium atoms in the four-fold position the  $z$ -co-ordinate is fixed for the space group  $P4_2/m$ , but not for the space group without the plane of symmetry,  $P4_2$ . An  $F^2$  projection on the  $h0l$  plane was made, and to the limits of accuracy obtained the  $z$ -co-ordinates for the four-fold position were 0 and  $\frac{1}{2}$ , showing that there was no need to assume the lower  $P4_2$  symmetry. All coordinates, will, therefore, be expressed as of the  $P4_2/m$  space group. (The unit cells are  $\frac{1}{4}c$  apart in the two space groups.) The  $F^2$  projection on  $h0l$  confirmed the results of the  $hk0$  projection (its similarity showed the pseudo-cubic character) and indicated that the  $z$ -parameter for the sulphur was approximately 0.23, that is, just a little off the  $z = \frac{1}{4}$  position.

$F$  values were calculated for the  $hk0$  and  $h0l$  reflections using the value:



- $2 \text{ Pd}$  at  $(0, 0, \frac{1}{4})$   
 $2 \text{ Pd}$  at  $(0, \frac{1}{2}, 0)$   
 $4 \text{ Pd}$  at  $(x, y, 0)$  where  $x = .48, y = .25$   
 $8 \text{ S}$  at  $(x, y, z)$  where  $x = .19, y = .32, z' = .23$

These gave in most cases unambiguous values of the sign of  $F$ , so that the Fourier projection could be made on the  $hk0$  and  $h0l$  planes.

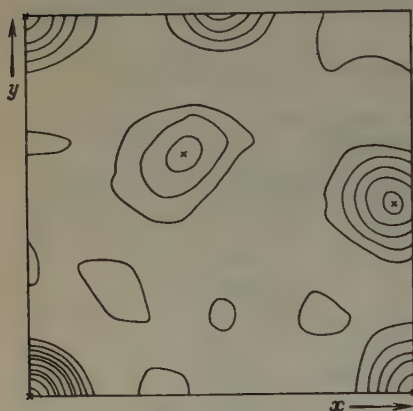


Fig. 3. Fourier projection on  $hk0$ .  
Contours every 25 units.

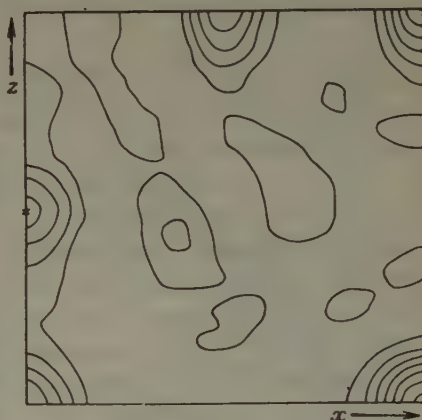


Fig. 4. Fourier projection on  $h0l$ .  
Contours every 20 units.

The  $hk0$  gave very regular palladium peaks, and quite a good sulphur peak (due to  $2S$  atoms), giving the parameters:

- for  $\text{Pd}$  (4-fold)  $x = .475, y = .250$   
 for  $S$   $x = .20, y = .32$

The  $h0l$  projection is not so regular, the palladium peaks being elongated in the  $c$ -direction, due probably to absorption. It does, however, confirm the  $z = 0$  parameter for the palladiums in four-fold positions. The two sulphur peaks are not so well defined as the single  $S$  peak in the  $hk0$  projection, but are consistent with the parameters from the  $hk0$  projection. The  $z$  parameter is indicated approximately as  $z = .22$ . It will be noticed that in both  $hk0$  and  $h0l$  projections slight diffraction maxima round the large peaks are observable, although most diffraction effects were removed by decreasing the effect of the higher order reflections by means of an artificial temperature factor ( $F = F_0 e^{-B(\sin \theta/\lambda)^2}$ ,  $B = 3$ ).

An attempt was made to obtain more accurate values of the parameters for the sulphur atoms—the exact position of the sulphur being required to give the distortion of the  $Pd-S$  coordinations. Very few reflections could be found for which the total  $F$  of the palladium atoms was zero. Those for which  $F_{Pd} = 0$  were, further, found to be very insensitive to change of the  $S$ -position. However, the table I of intensities, (and more clearly the graphical representation of these Fig. 5) for  $h00$  and  $hk0$  reflections does show that the position of the sulphur atom indicated by the  $hk0$  Fourier ( $x = .20$ ,  $y = .32$ ) is more probable than that for which the four  $Pd-S$  distances are equal. ( $x = .20$ ,  $y = .30$ ).

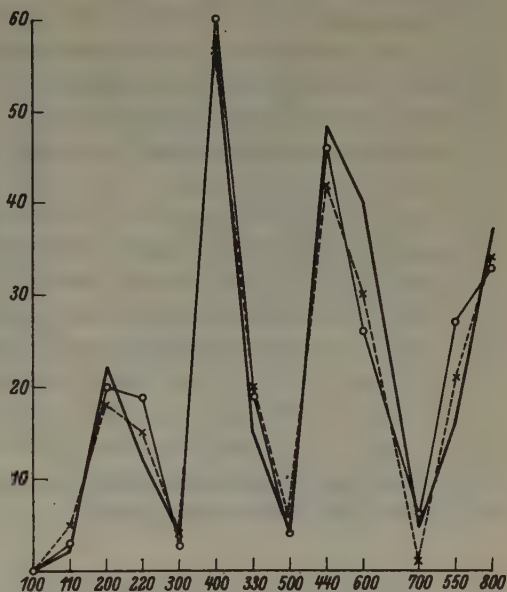


Fig. 5. Plot of  $h00$  and  $hk0$  observed and calculated intensities.

———— = observed  $F$   
 —○— = calculated for  $S (.20, .30)$   
 - - - x - - - = calculated for  $S (.20, .32)$

Table I.

$F$ 's observed and calculated for  $S$  positions

1.  $x = .20, y = .30$ ; 2.  $x = .20, y = .32$

$hk0$	$F_1$	$F_2$	$F_{obs.}$	$hk0$	$F_1$	$F_2$	$F_{obs.}$
400	0	0	0	700	6	1	7
200	18	20	28	800	33	34	62
300	3	4	5	110	3	4	2
400	60	57	73	220	19	15	15
500	4	6	9	330	19	20	19
600	26	30	50	440	47	42	60
				550	27	21	20

There is slightly better agreement here with the  $(.20, .32)$  position, indicating a certain amount of distortion. The  $(.20, .32)$  has also the weight of the  $hk0$  Fourier result.

It will be seen, however, that the change in  $F$  values for 0.02 change in parameter is small, and in no case really significant. This must be expected, since the eighth order reflections are the highest obtainable, so that the resolving power of the crystal is small. The comparatively large palladium atoms also give a masking effect to the sulphur  $F$  contributions, especially as only half of the  $Pd$  atoms are in special positions, giving, therefore, no regularities in  $F$  contributions for palladiums. It will be assumed, then that the statistical result of the  $hk0$  Fourier (which gives an almost regular sulphur peak) is correct, and that the sulphur parameters are  $x = .20$ ,  $y = .32$ ,  $z = .22$ . The  $z$ -parameter from the  $h0l$  Fourier has a possible accuracy of  $\pm 0.015$  and the  $x$  and  $y \pm 0.01$ . The parameters for the palladium atoms in  $(x, y, 0)$  positions are estimated to be correct to  $\pm 0.005$ , the Fourier peak (and the Patterson peak also) being very regular and sharply defined. A possible approach to a more accurate value of the sulphur parameters is the three dimensional method of Patterson<sup>1</sup>), which will bring in the extra weight of a large number of  $hkl$  reflections. A study of the selenide of palladium (which may be isomorphous with the sulphide) would be even more promising, because the selenium would give an  $F$  contribution comparable with that of palladium.

Table II.  $F$ 's observed and calculated for  $h0l$ .

$h0l$	$F_{calc.}$	$F_{obs.}$	$h0l$	$F_{calc.}$	$F_{obs.}$	$h0l$	$F_{calc.}$	$F_{obs.}$
101	2	0	103	4	0	305	10	9
201	39	20	203	33	24	405	0	2
301	1	0	303	7	3	505	11	18
401	1	4	403	3	3	506	13	21
501	6	16	503	2	4	106	24	26
601	19	32	603	22	30	206	4	8
701	4	9	703	8	19	306	19	24
801	4	10	104	1	0	406	19	24
102	38	20	204	19	20	506	17	21
202	12	14	304	2	0	107	5	4
302	32	20	404	47	40	207	21	22
402	25	28	504	4	0	307	12	12
502	20	36	604	23	28	407	5	8
602	9	25	704	3	23	108	0	3
702	12	20	105	4	3	208	17	20
802	14	26	205	23	24			

1) Patterson, J. Phys. Chem. Soc. June 1936.

Table III.  $F$ 's observed and calculated for  $hk0$ .

$hk0$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{obs.}}$	$hk0$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{obs.}}$	$hk0$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{obs.}}$
100	0	0	320	27	30	640	16	30
200	19	22	420	26	37	150	6	10
300	4	5	520	13	16	250	30	33
400	55	59	620	1	8	350	3	4
500	5	7	720	29	38	450	3	10
600	28	43	820	33	34	550	10	16
700	1	6	130	14	14	650	34	32
800	38	50	230	33	27	160	21	43
110	3	2	330	12	15	260	5	7
210	31	26	430	8	12	360	20	42
310	21	10	530	30	47	460	22	28
410	21	40	630	10	14	560	20	16
510	18	14	730	1	3	170	10	15
610	26	43	140	24	37	270	7	6
710	8	10	240	33	38	370	8	22
810	12	20	340	16	22	180	11	20
120	49	30	440	44	48	280	39	32
220	10	12	540	5	6			

The basis of the structure may be considered to be a cubic  $\beta$ -tungsten type lattice of palladium atoms. If the four palladiums in the general

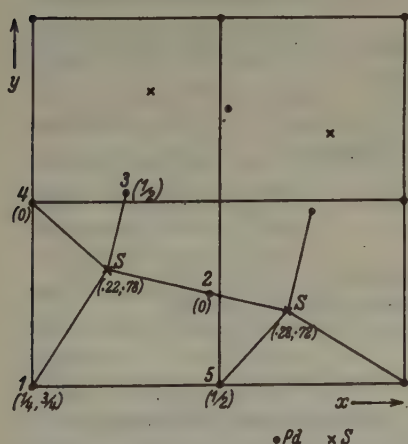


Fig. 6. Plan of structure on  $hk0$ . (The Pd-atoms are numbered as in the text.)

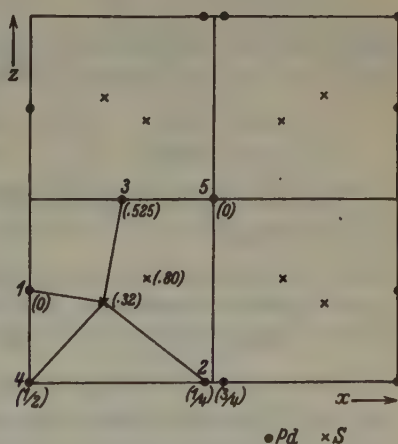


Fig. 7.  
Plan of structure on  $h0l$ .

position  $(x, y, 0)$  are moved to  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0)$  and the unit cell considered from the atom  $(0, \frac{1}{4}, 0)$ , as origin, a body centred cell, plus two atoms on each face, is at once apparent. This cubic arrangement, with the sulphur in



the symmetrical position  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  (referred to the tetragonal axes to avoid confusion of diagrams) gives a five-fold coordination about the sulphur atom, there being three neighbours at  $\sqrt{2}a/4$  and two at  $\sqrt{3}a/4$ . The arrangement of sulphurs is square about six of the palladiums, cubical about the other two. To avoid the five-fold coordination the sulphur in *PdS* has moved away from one palladium atom ((5) in the Fig. 6) and the four palladiums about the centre move slightly also. The cell elongates

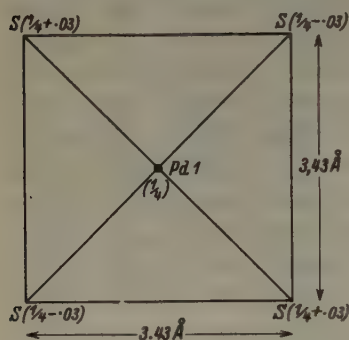


Fig. 8.  
Arrangement of sulphur atoms  
about *Pd* (1),  $(0, 0, \frac{1}{4})$ .

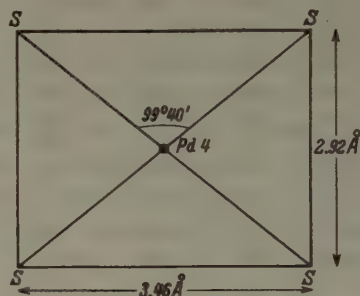


Fig. 9. Arrangement of sulphur atoms about  
*Pd* (4),  $(0, \frac{1}{4}, 0)$ . The *S*'s and *Pd* are in the  
same vertical plane due to the symmetry.

slightly and the sulphur moves up, still further away from (5) at  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  Fig. 7. We have for the *Pd-S* distances:

$$\begin{array}{lll} d_1 = 2.43 \text{ \AA} \vee & d_3 = 2.29 \text{ \AA} \vee & d_5 = 2.94 \text{ \AA} \\ d_2 = 2.34 \text{ \AA} \vee & d_4 = 2.26 \text{ \AA} \vee & \end{array}$$

The sides of the palladium tetrahedron, with the angles subtended at the centre are:

(1) (2)	3.83 Å	106° 48'	(2) (3)	4.03 Å	121° 0'
(1) (3)	4.09 Å	119° 48'	(2) (4)	3.45 Å	95° 20'
(1) (4)	3.62 Å	100° 50'	(3) (4)	3.73 Å	110° 6'

The tetrahedron of palladium atoms about each sulphur is therefore much deformed. There are eight tetrahedra of palladiums in the unit cell, of similar shape because of the symmetry of the crystal. The arrangement of the tetrahedra is by sharing of one side (the short (4) (2) side in the notation above), and connecting with four tetrahedra at both of the other corners. The short edge common to both tetrahedra is that between the sulphur atoms of closest approach, and may be considered to be a consequence of the repulsion of sulphur from sulphur, and the consequent

drawing in of the palladiums until the  $Pd-S$  attraction and the  $Pd-Pd$  repulsion give equilibrium. The presence of palladium atom (5), which was pushed away when the cubic structure was discarded, causes a flattening of the tetrahedron in its direction, so that the face (1) (2) (3) is quite the largest tetrahedron face. This is a forcing of the palladium atoms out of position by the attraction between  $Pd$  (5) and the sulphur atom.

The arrangement of sulphur atoms around palladium atoms is of three types. Type (1)  $(0, 0, \frac{1}{4})$  has a "buckled" square of sulphurs about the palladium atom Fig. 8. The side of the square is  $3.43\text{\AA}$  in projection on  $hk0$ , or  $\sqrt{3.43^2 + (0.06c)^2} = 3.45\text{\AA}$  in actual length. If the square is to be made flat the sulphurs have to be put on the same level. This would deform the tetrahedra even more than they are, since the distance between palladiums (4) and (2) would become shorter.

Type (4)  $(0, \frac{1}{2}, 0)$  has a plane rectangle of sulphur atoms round it, this plane being vertical ( $c$ -axis vertical) Fig. 9. The sides are  $2.92\text{\AA}$  (the nearest approach of sulphur atoms in the structure) and  $3.46\text{\AA}$ . This is far removed from a square, and to make it a square large deformation of the palladium tetrahedron would be necessary.

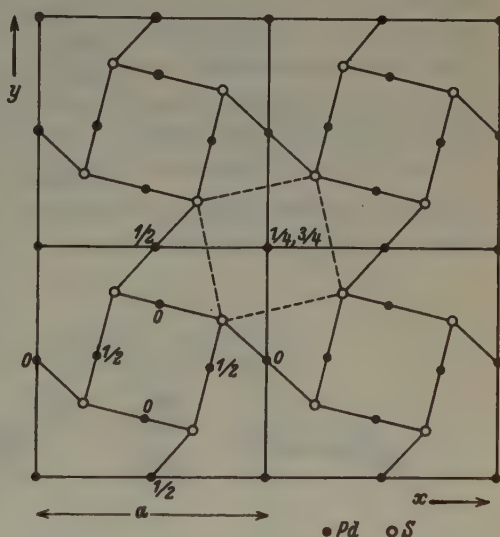


Fig. 10. Arrangement of sulphur atoms about  $Pd(2)$ ,  $(.475, .250, 0)$ . The  $S$ 's and  $Pd$  are in the same vertical plane within the limits of measurement.

The palladiums in the general positions (atoms (3) and (2)) have within the limits of error a plane arrangement of sulphur around them (the  $S-S$  distance in the  $hk0$  projection =  $3.18\text{\AA}$ , Fig. 10 the sum  $Pd-S+S-Pd = 3.19\text{\AA}$ ), the sulphurs being  $2.92\text{\AA}$  and  $3.71\text{\AA}$  apart at the two ends as shown in the diagram. The planes are vertical, and form a square prism around the central four-fold half screw axis. These prisms are joined by the vertical rectangle about the palladium atom on the two-fold axis,

and by the horizontal square about the palladium on the corner four-fold axis (Fig. 14).

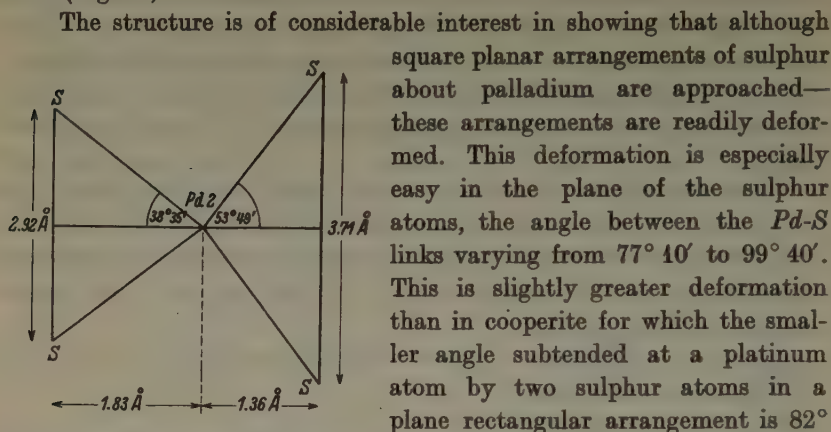


Fig. 11. Plan on  $hk0$  plane, showing the arrangement of the  $PdS_4$  groups.

Four unit cells are shown.

The deformation of the plane square out of the plane seems more difficult, the angle between the  $Pd-S$  link and the horizontal being only  $4^\circ 40'$ . The deformation out of the plane occurs by two sulphurs moving up, two moving down, as might

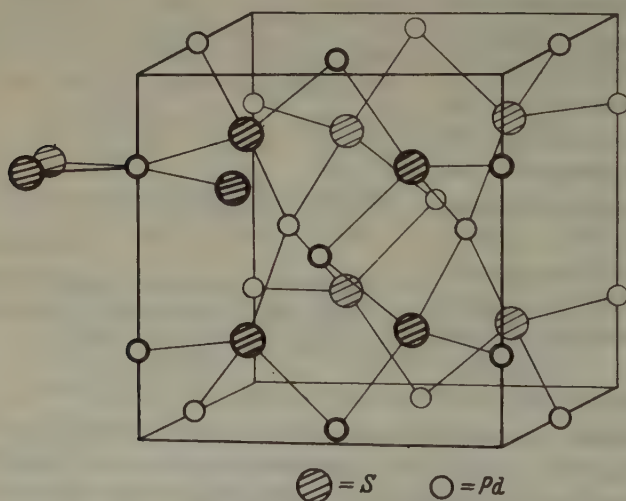


Fig. 12. Diagram of unit cell.

be expected if a structure rigid in the plane of the palladium atom were buckled by a large force. The palladium sulphur co-ordination is,

then, the square type generally assumed, but this square can be easily deformed while kept plane, and deformed less easily out of the plane.

I wish to thank Mr. Bernal for giving me this problem and for his constant help in the work — also Dr. Fankuchen for taking the photographs and for much advice.

### Summary.

Palladium sulphide is tetragonal, space group  $P 4_2/m$   $a = 6.43 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.63 \text{ \AA}$ , eight molecules in the unit cell. The structure was determined by direct Patterson and Fourier analysis on visually estimated intensities of reflections. The arrangement of the palladium atoms closely resembles the  $\beta$ -tungsten structure. The sulphur atoms lie almost at the corners of a cube of half the linear dimensions of the unit cell, and twisted a little about the central half-screw axis. The structure shows deformed tetrahedra of palladium about sulphur atoms, and three types of deformed square in the arrangement of sulphur about palladium atoms. This latter deformation in two cases retains the plane arrangement, but is not square, in the third, retains the square arrangement but is not planar.

Received 22 December 1936.

---



## Röntgenographische Untersuchung der Gitterstörungen in deformiertem Gold.

Von W. Boas in Zürich.

Intensitätsmessungen an Röntgeninterferenzen von durch Feilen verformtem und geglühtem Goldpulver ergaben erhebliche Abnahmen der Intensität durch Kaltbearbeitung. Diese können indessen nicht gedeutet werden durch eine statistisch ungeordnete Verschiebung aller Atome aus ihren Gleichgewichtslagen. Die ebenfalls gemessene Linienverbreiterung läßt auf innere elastische Spannungen von etwa 26 kg/mm<sup>2</sup> schließen. Diskussion der bei plastischer Deformation auftretenden Gitterstörungen.

Die Frage nach dem Wesen der Verfestigung durch plastische Deformation ist aufs engste verknüpft mit der Frage nach der Art der Gitterstörungen bei dieser Verformung und der hierdurch bedingten Erhöhung der Energie deformierter Kristalle. Besonders diejenigen Störungen, die sich durch die hohen, beobachteten Intensitätsabnahmen der Röntgeninterferenzen<sup>1)</sup> kundtun, scheinen für die Verfestigung maßgebend zu sein. Es dürfte daher von Interesse sein, diese Intensitätsänderungen näher zu verfolgen.

Eine Untersuchung in dieser Richtung wurde kürzlich von Brindley und Spiers<sup>2)</sup> an *Cu*- und *Ni*-Pulvern ausgeführt. Aus den Messungen wurde der Schluß gezogen, daß unregelmäßige Verschiebungen der Atome aus ihren Gleichgewichtslagen stattfinden, die im Mittel 4,1% (*Cu*) bzw. 3,3% (*Ni*) des Atomabstands betragen. Diese Beträge erscheinen außerordentlich hoch, besonders wenn man sie der Berechnung der Erhöhung der potentiellen Energie des Kristalls zugrunde legt (über den Gang der Rechnung siehe weiter unten). Es ergibt sich nämlich daraus eine Energieerhöhung durch Deformation um 7,4 cal/g bei *Cu* und 6,4 cal/g bei *Ni*. Nun ist aber von mechanischen Versuchen her bekannt, daß bei *Cu* die gesamte Deformationsarbeit, die auch zur Sättigung mit innerer Energie führt, etwa 14 cal/g beträgt<sup>3)</sup>. Von dieser Deformationsarbeit wird der größte Teil in Wärme umgesetzt und abgeführt, nur 1,7% (0,23 cal/g) bleiben schließlich als innere Energie im Kristall<sup>4)</sup>. Der röntgenographisch bestimmte Wert ist also mehr als 30mal zu groß. Wir haben es deshalb

1) Hengstenberg, J., u. Mark, H., Naturwiss. 17 (1929) 443; Z. Physik 61 (1930) 435.

2) Brindley, G. W., u. Spiers, F. W., Philos. Mag. 20 (1935) 882.

3) Taylor, G. J., u. Quinney, H., Proc. Roy. Soc. London 143 (1934) 307.

4) Ausführliche Literaturangaben z. B. bei E. Schmid u. W. Boas, Kristallplastizität. J. Springer, Berlin 1935.

unternommen, die Versuche von Brindley und Spiers an Goldpulver zu wiederholen. Gold wurde gewählt, um chemische Reaktionen beim Glühen auszuschließen.

### 1. Experimentelle Methode und Ergebnisse der Intensitätsmessungen.

Das Goldpulver wurde durch Feilen eines Feingolddrahtes hergestellt. Ein Teil dieses Pulvers wurde im  $\text{CO}_2$ -Strom 8 Stunden lang geglüht, wobei die Temperatur langsam bis auf etwa  $900^\circ\text{C}$  gesteigert und sodann wieder langsam erniedrigt wurde. Erfahrungsgemäß sind dann innere Spannungen und Gitterstörungen beseitigt. Das Pulver wurde durch eine Glaskapillare von 0,9 mm Durchmesser unter Beimischung von stark verdünntem Kollodium zu Stäbchen geformt.

Die Röntgenstrahlen wurden von einer Haddingröhre mit Kupferantikathode geliefert; die Spannung betrug 50 kV, die Stromstärke 5–6 mA, die Expositionszeit 15 Min. Die  $\text{Cu-K}_\beta$ -Strahlung wurde durch eine Nickelfolie von 0,015 mm Dicke absorbiert. Die Aufnahmen wurden in einer zylindrischen Kamera von 80 mm Durchmesser<sup>1)</sup> auf Agfa-Laue-Film hergestellt. Mit derselben Röntgenstrahlung wurden dann mit einem Scheinerschen Sektor Marken bekannter relativer Intensität auf demselben Filmstreifen angebracht, wodurch gleichzeitige Entwicklung gewährleistet war. Die Filme wurden längs des Äquators mit einem Mollschen Registrierphotometer unter Vergrößerung 1:7 ausgemessen. Auf Grund der Intensitätsmarken kann nun in bekannter Weise<sup>2)</sup> die Schwärzungskurve bestimmt und die Registrierkurve, in der jede Interferenzlinie eine Zacke gibt, entzerrt werden. Die Fläche einer Zacke der entzerrten Kurve ist dann proportional zur Intensität der betreffenden Linie.

Vom geglühten und gefeilten Pulver wurden je 4 Aufnahmen gemacht, so daß zur Photometrierung je 8 Filmstreifen zur Verfügung standen (jede Aufnahme ergibt wegen der Symmetrie 2 Filmstücke). Um die Intensitäten miteinander vergleichen zu können, wurden sie auf gleiche Gesamtintensität der in die Interferenzlinien gestreuten Strahlung bezogen und dann so umgerechnet, daß die Intensität der (311)-Linie gleich 100 gesetzt wurde. Die auf diese Weise erhaltenen Mittelwerte für die relativen Intensitäten des geglühten und des gefeilten Pulvers sind in Tabelle I angegeben. Der mittlere Fehler des Mittelwertes beträgt 3% beim geglühten und 2,5% beim gefeilten Pulver, wenn man von den wegen ihrer Kleinheit nur ungenau meßbaren Intensitäten der Linien (222) und (400) absieht.

1) Rusterholz, A., *Helv. phys. Acta* 4 (1931) 68.

2) Z. B. Pankow, G., *Helv. phys. Acta* 9 (1936) 87.

Tabelle I. Relative Intensitäten von geglühtem und gefeiltem Goldpulver.

$l_1 l_2 l_3$	$J_{\text{rel}}$ (geg.)	$J_{\text{rel}}$ (gefeilt)	$\frac{J_{\text{rel}} \text{ (gefeilt)}}{J_{\text{rel}} \text{ (geg.)}}$
111	$62,1 \pm 1,3$	$71,4 \pm 2,4$	1,150
200	$45,3 \pm 1,9$	$43,0 \pm 1,1$	0,949
220	$66,1 \pm 2,8$	$62,6 \pm 2,1$	0,947
311	$100 \pm 2,2$	$100 \pm 1,5$	1,000
222	$33,0 \pm 1,7$	$31,7 \pm 0,4$	0,961
400	$22,4 \pm 1,7$	$18,4 \pm 0,8$	0,822
331	$118 \pm 2,8$	$110 \pm 2,0$	0,932
420	$129 \pm 2,9$	$118 \pm 2,0$	0,915
422	$233 \pm 8,9$	$235 \pm 7,8$	1,009

## 2. Zur Deutung der Meßresultate.

## a) Intensitätsänderung bei regelloser Verschiebung der Atome aus der Ruhelage.

Welcher Schluß ist nun von den Intensitätsänderungen auf die Gitterstörungen zu ziehen? Zunächst wird man nach dem Vorgange von Brindley und Spiers<sup>1)</sup> versuchen, die Messungen unter der Annahme zu erklären, daß alle Atome in statistisch ungeordneter Weise aus ihren Gleichgewichtslagen verschoben sind, ähnlich wie dies bei der Wärmebewegung der Fall ist. Man schreibt also dem gefeilten Pulver gleichsam eine höhere Temperatur  $T_1$  zu als dem geglühten ( $T_2$ ).

Dann sind folgende Änderungen der relativen Intensitäten  $I_{\text{rel}}$  zu erwarten. Die absolute Intensität einer Linie ist ja

$$I = I_{\text{pr}} \cdot p \cdot \psi \cdot f(\varphi, T).$$

( $J_{\text{pr}}$  = Intensität der einfallenden Strahlung.  $p$  = Flächenhäufigkeit,  $\psi$  die nur vom Glanzwinkel  $\varphi$  abhängige Winkelfunktion, die Polarisations-, Lorentzfaktor, Absorptions- und Atomstrefaktor enthält.)

$f(\varphi, T) = e^{-2M}$  ist der Wärmefaktor, in dem bei kubischen Kristallen

$$M = \frac{3h^2}{2mk\Theta d^2} \cdot \left( \frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right) \cdot \sum l^2 = \frac{2\pi^2}{3d^2} \overline{u^2} \cdot \sum l^2 = L(T) \cdot \sum l^2.$$

( $h$  = Plancksches Wirkungsquantum.

$k$  = Boltzmannsche Konstante.

$m$  = Atommasse.

$\Theta$  = charakteristische Temperatur,  $x = \Theta/T$ .

$$\Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^{\infty} \frac{\xi d\xi}{e^{\xi} - 1}.$$

1) siehe Fußnote 2 Seite 214.

$l_1, l_2, l_3$  die Millerschen Indizes der reflektierenden Ebene.

$d$  = Gitterkonstante.

$\overline{u^2}$  = mittleres Verschiebungsquadrat der Atome aus ihrer Ruhelage.)

Die relative Intensität  $I_{\text{rel } T_1}$  der Linie  $l_1, l_2, l_3$  bezogen auf die Linie  $m_1, m_2, m_3$  (z. B. in Tab. I auf (311)) bei der Temperatur  $T_1$  ist dann

$$I_{\text{rel } T_1} = \left( \frac{I_1}{I_m/T_1} \right) = \frac{\psi_i \cdot p_i \cdot f(\varphi_i, T_1)}{\psi_m \cdot p_m \cdot f(\varphi_m, T_1)},$$

und eine entsprechende Gleichung gilt für die Temperatur  $T_2$ , die dem geglihten Pulver entspricht. Dann wird bei Vergleich der relativen Intensitäten derselben Linie  $l$  des gefeilten Pulvers mit denen des geglihten:

$$\frac{I_{\text{rel } T_1}}{I_{\text{rel } T_2}} = \frac{f(\varphi_i, T_1) \cdot f(\varphi_m, T_2)}{f(\varphi_m, T_1) \cdot f(\varphi_i, T_2)},$$

und nach Einsetzen der Werte für  $f(\varphi, T)$ :

$$\ln \left( \frac{I_{\text{rel } T_1}}{I_{\text{rel } T_2}} \right) = -2 \cdot \left( \sum l^2 - \sum m^2 \right) \cdot (L(T_1) - L(T_2)).$$

Für den Fall, daß sich die Gitterstörung wie eine Wärmebewegung beschreiben läßt, muß also

$$\ln \left( \frac{I_{\text{rel } T_1}}{I_{\text{rel } T_2}} \right) \cdot \frac{1}{\sum l^2 - \sum m^2}$$

bei allen Interferenzen  $l_i$  einen konstanten Wert ergeben. In Worten heißt dies: es soll sich aus allen Röntgeninterferenzen dieselbe scheinbare »Temperaturerhöhung durch Deformation« berechnen. Tabelle II enthält die so aus Tabelle I berechneten Werte, wobei  $\sum m^2 = 11$ , da ja alle Intensitäten auf  $I_{311} = 100$  bezogen waren.

Tabelle II. Zur Beschreibung der Gitterstörungen als statistisch ungeordnete Verlagerung aller Atome.

$l_1 l_2 l_3$	$\sum l^2 - \sum m^2$	Gold	Kupfer <sup>1)</sup>
		$L(T_1) - L(T_2)$	$L(T_1) - L(T_2)$
411	— 8	0,0087	0,0063
200	— 7	— 0,0037	— 0,0012
220	— 3	— 0,0090	—
311	± 0	—	— 0,0005
222	+ 1	0,0200	
400	5	0,0197	
331	8	0,0044	0,0059
420	9	0,0049	0,0107
422	13	— 0,0003	

1) Brindley, G. W., u. Spiers, F. W., Philos. Mag. 20 (1935) 882.



An Spalte 3 der Tabelle II fällt sofort die starke Streuung auf. Es gibt sogar zwei Interferenzen, bei denen der Effekt nach der falschen Richtung geht, und bei (422) ist die Intensitätsänderung fast Null. Durch Extinktion, die ja gerade bei den niedrig indizierten Flächen groß sein kann, dürfte dieses Resultat nicht vorgetäuscht sein. Denn die durch sie bewirkte Verminderung der Intensitäten des geglühten Pulvers würde den Effekt vergrößert haben (was vielleicht bei (411) geschehen ist), kann ihn aber nicht verkleinern oder sogar seine Richtung umkehren. Auch waren die Debye-Scherrer-Kreise des geglühten Pulvers ebenso gleichmäßig geschwärzt wie die des gefeilten Pulvers.

Wir glauben also nicht, daß die Streuung durch Meßfehler entstanden ist. Die Intensität der Linien (200), (220) und (311) ist ja groß und die Schwärzungskurve ist im Bereich dieser Interferenzen noch linear, so daß ein Grund, die »Streuung« durch Fehlerquellen zu erklären, nicht einzusehen ist. In dieser Meinung werden wir auch noch durch die Messungen von Brindley und Spiers unterstützt, deren Werte für Kupfer wir aus den in ihrer Arbeit angegebenen relativen Intensitäten berechnet und ebenfalls in Tabelle II aufgenommen haben. Auch dort ist die Streuung sehr groß, auch dort geht in zwei Fällen der Effekt nach der falschen Richtung.

Aus diesem Befund möchten wir den Schluß ziehen, daß es nicht erlaubt ist, die durch Deformation entstandenen Gitterstörungen als eine regellose Verschiebung aller Atome aus ihren Gleichgewichtslagen darzustellen. Die Verlagerung muß vielmehr eine ganz bestimmte, geregelte sein. Eine Andeutung hierfür findet sich auch schon bei Brindley und Spiers.

Würde man trotzdem aus den Werten der Tabelle II für Gold einen Mittelwert von  $L(T_1) - L(T_2)$  berechnen — aber dafür ist u. E. keine Berechtigung vorhanden —, so könnte man daraus mit Hilfe der oben angegebenen Formeln das durch die Deformation bedingte, zusätzliche mittlere Verschiebungsquadrat der Atome  $\overline{\Delta u^2}$ , die korrespondierende Temperaturerhöhung  $T_2 - T_1 = \Delta T$  und durch Multiplikation mit der halben spezifischen Wärme (da nur der potentielle Anteil zur Erhöhung der inneren Energie dient) die Energieerhöhung bestimmen. Man erhält dann unter Benutzung von  $\Theta = 190^\circ$  und  $d = 4,070 \text{ \AA}$  folgende Werte:

$$L(T_1) - L(T_2) = 0,00559. \quad \sqrt{\overline{\Delta u^2}} = 0,119 \text{ \AA} = 4,1\%$$

des Atomabstandes.  $\Delta T = 233^\circ \text{ C}$ . Erhöhung der inneren Energie: 3,5 cal/g. Da kein Grund vorliegt, bei Gold ein anderes Verhalten zu erwarten als bei den bisher untersuchten kubischen Metallen *Al*, *Cu*, *Fe*,

so ist auch hier die berechnete Energieerhöhung 20- bis 30mal größer als die bei der Deformation vom Kristall aufgespeicherte Energie. Berechnet man rückwärts unter Annahme einer Erhöhung der innern Energie um (den sicher zu großen Betrag) 0,25 cal/g die entsprechende Intensitätsänderung, so erhält man  $\Delta L = 0,00044$  und daraus für den günstigsten Fall  $\Sigma l^2 = 24$

$$\frac{I_{422} \text{ (gefeilt)}}{I_{422} \text{ (gegült)}} = e^{-2 \cdot 0,00044 \cdot 24} = 0,98.$$

Die Intensitätsänderung von 2% liegt innerhalb der Fehlergrenzen, wäre also mit den hier verwandten Meßmethoden nicht nachweisbar.

Die physikalische Sinnlosigkeit der angegebenen Energiebeträge bildet eine weitere Stütze unserer Ansicht, daß die Verschiebung der Atome nicht statistisch regellos erfolgt. Hierauf ist übrigens schon von van Liempt<sup>1)</sup> in seiner Theorie der Rekristallisation hingewiesen worden, in der die ungleichmäßige Verteilung der Energieanhäufungen im verformten Material eine wesentliche Voraussetzung des Eintritts der Rekristallisation ist.

b) Intensitätsänderungen bei regelloser Verschiebung der Atome nur innerhalb einer bestimmten Ebene oder in einer bestimmten Richtung.

Es erhebt sich nun die Frage: welcher Art müssen die Gitterstörungen sein, um die beobachteten Intensitätsänderungen zu erklären? Man könnte zunächst folgendes Bild der Rechnung zugrunde legen: Bei der Translation werden innerhalb der Gleitebene alle Atome in regelloser Weise aus ihrer Ruhelage verschoben, bleiben aber innerhalb der Translationsfläche. Es liegt also gleichsam eine Wärmebewegung vor, bei der die Atome nicht räumlich isotrop, sondern nur innerhalb einer ausgezeichneten Ebene schwingen. In dieser Ebene sind alle Richtungen gleichwertig. Die Durchführung der Rechnung ergibt, daß dann im Wärmefaktor  $e^{-2M}$  der Exponent noch zu multiplizieren ist mit  $\sin^2 \alpha$ , worin  $\alpha$  der Winkel zwischen der reflektierenden Ebene ( $l_1, l_2, l_3$ ) und der durch die Atomverschiebung ausgezeichneten Translationsebene ( $T$ ) ist. Ist  $(l_1, l_2, l_3) \perp (T)$ , so ist die Aufrauung der reflektierenden Ebene ein Maximum, der Wärmefaktor wird groß; bei geringerer Neigung der beiden Ebenen ist nur die Projektion der Wärmeverschiebung in der Richtung der Normalen der reflektierenden Ebene wirksam.

1) Liempt, J. A. M. van., Z. anorg. allg. Chem. 195 (1931) 366; Rec. Trav. chim. Pays-Bas 53 (1934) 941.

Ist nicht eine einzige Ebene, sondern sind zwei Ebenen durch regellose Verschiebung ausgezeichnet (doppelte Translation), so ist, wie die Rechnung ergibt, der Exponent  $2M$  des Wärmefaktors zu multiplizieren mit  $\sin^2\beta$ , worin  $\beta$  der Winkel zwischen der reflektierenden Ebene ( $l_1, l_2, l_3$ ) und der Schnittkante der beiden ausgezeichneten (Translations-) Ebenen ist. Dieser Fall ist identisch mit dem der Auszeichnung einer Gittergeraden durch maximale Atomverschiebungen.

Betätigen sich mehr als zwei Ebenen gleichzeitig, will man also mehr als zwei Ebenen durch die Wärmebewegung auszeichnen, so ergeben sich in den Gleichungen Widersprüche, eine solche Wärmebewegung ist im Gitter unmöglich.

In Laue- und in Drehkristallaufnahmen ist demnach bei Auszeichnung einer Ebene oder einer Richtung jede Interferenz anders geschwächt, je nach der Stellung der reflektierenden Ebene zur ausgezeichneten Ebene (oder Richtung); die Intensität nimmt nicht mehr mit steigender  $\Sigma l^2$  für alle Interferenzen der verschiedenen kristallographisch gleichwertigen Ebenen in gleicher Weise ab. Wie liegen nun die Verhältnisse bei Pulveraufnahmen? Hier reflektieren ja alle kristallographisch gleichwertigen Flächen auf denselben Debye-Scherrer-Kreis, dessen Intensität wir durch Superposition der (bei kubischen Kristallen im allgemeinen 24) Einzelintensitäten zu ermitteln haben. Wir haben also

$$I = I_{\text{pr}} \cdot p \cdot \psi \cdot \left( \frac{1}{p} \sum_p e^{-2M \sin^2 \alpha} \right)$$

und müssen nun den Mittelwert des Wärmefaktors berechnen. Bei den auftretenden kleinen Werten von  $2M$  darf mit einem max. Fehler von  $1,6\%$  die Exponentialfunktion entwickelt und die Reihe nach dem ersten Glied abgebrochen werden:

$$\frac{1}{p} \sum_p e^{-2M \sin^2 \alpha} = \frac{1}{p} \sum_p (1 - 2M \sin^2 \alpha) = 1 - \frac{2M}{p} \sum_p \sin^2 \alpha = e^{-2M (\Sigma \sin^2 \alpha / p)}.$$

Im kubischen Gitter ist der Winkel  $\alpha$  zwischen den Ebenen ( $l_1, l_2, l_3$ ) und ( $n_1, n_2, n_3$ ) gegeben durch:

$$\cos \alpha = \frac{l_1 n_1 + l_2 n_2 + l_3 n_3}{\sqrt{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2) (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)}}.$$

Wir haben nun bei festgehaltener Translationsebene ( $n_1, n_2, n_3$ ) durch Vertauschung und Vorzeichenänderung der  $l_i$  die 24 Winkel  $\alpha$  (den 24 kristallographisch gleichwertigen, reflektierenden Ebenen entsprechend) zu bestimmen und  $\frac{1}{p} \sum \sin^2 \alpha$  zu berechnen. Die Durchführung dieser Rechnung ergibt  $\frac{1}{p} \sum \sin^2 \alpha = \frac{2}{3}$ , unabhängig von den Indizes der Trans-

lations- und denen der reflektierenden Ebene. Bei Pulveraufnahmen kubischer Kristalle werden die Intensitäten um den Faktor  $e^{-4/3 \cdot M}$  geschwächt, wenn alle Atome des Gitters innerhalb einer vorgegebenen Ebene in statistisch ungeordneter Weise aus ihrer Ruhelage verschoben sind. Eine entsprechende Rechnung für den Fall, daß eine Gittergerade durch die Atomverschiebung ausgezeichnet ist, ergibt den Faktor  $e^{-2/3 \cdot M}$ . Eine Änderung in der Reihenfolge der Intensitätsschwächung gegenüber der räumlich isotropen Wärmebewegung tritt also nicht ein. Eine Deutung unserer Meßergebnisse ist demnach auf diesem Wege nicht möglich. Es soll später versucht werden, ob eine Gitterstörung der Art, wie sie von Mark und Hengstenberg<sup>1)</sup> behandelt wurde, auch unsere Ergebnisse zu deuten vermag.

### 3. Verbreiterung der Interferenzlinien.

Über die Linienverbreiterung nach Kaltbearbeitung ist folgendes experimentell festgestellt:

1. Mit zunehmendem Reckgrad steigt die Linienbreite beim Beginn der Verformung stark an und strebt dann einem Endwert zu<sup>2)</sup> 3).

2. Das Ausmaß der Linienverbreiterung ist je nach dem Metall verschieden. Legierungen zeigen größere Verbreiterung als die reinen Metalle<sup>4)</sup> 5) 2).

3. Die Interferenzlinien werden nicht nach beiden Seiten hin symmetrisch verbreitert, sondern es findet eine Verschiebung des Schwerpunktes der Linie statt<sup>6)</sup>.

4. Verschiedene Linien, deren Ablenkungswinkel sich nur wenig unterscheiden, werden um stark verschiedene Beträge verbreitert<sup>7)</sup> 6).

5. Bei Kristallerholung geht die Linienverbreiterung zurück. Es gibt aber für jede Glühtemperatur einen Wert der Linienbreite, der mit zunehmender Glühdauer nicht unterschritten wird<sup>8)</sup>.

Für Linienverbreiterung können verantwortlich sein:

- a) elastische Verspannungen größerer Bereiche;
- b) Kornzerkleinerung;

1) Siehe Fußnote 1 auf S. 214.

2) Wood, W. A., Philos. Mag. 14 (1932) 656.

3) Wood, W. A., Philos. Mag. 15 (1933) 553.

4) Dehlinger, U., Z. Kristallogr. 65 (1927) 615.

5) Schmid, E., u. Wassermann, G., Metallwirtsch. 9 (1931) 421.

6) Wood, W. A., Philos. Mag. 18 (1934) 495 (Cu); Philos. Mag. 19 (1935) 219

( $\alpha$ -Messing).

7) Wood, W. A., Nature 129 (1932) 760.

8) Siehe Fußnote 4 auf S. 214.



c) inhomogene Verzerrungen des Gitters, die aber auch gedeutet werden können als konstante Verzerrungen einzelner, kleiner Bereiche, so daß gleichzeitig wegen b) Verbreiterung auftritt.

Gegen die Deutung der Linienverbreiterung durch Kornzertrümmerung spricht vor allem die unter 3 genannte Tatsache. Denn Kornzerkleinerung verbreitert die Linien symmetrisch. Auch die unter 4 genannten Befunde sprechen dagegen, weil sonst in den verschiedenen Richtungen die Kornabmessungen außerordentliche Unterschiede aufweisen müßten. Wood hat in zahlreichen Arbeiten darauf hingewiesen, daß zwar in manchen Fällen Kornzertrümmerung auftreten kann, daß aber Linienverbreiterung meistens durch elastische Spannungen verursacht wird. Die Unsymmetrie der Linienverbreiterung bedeutet dann, daß nicht ebenso viele Teile des Gitters gedehnt wie gestaucht werden.

Die Verbreiterung der Linien gegenüber dem Ausgangszustand entspricht unter dieser Voraussetzung einer Schwankung der Netzebenenabstände. Aus dieser Änderung kann man nun die elastischen Spannungen und die im Kristall aufgespeicherte elastische Energie berechnen, wobei man allerdings Annahmen über den (unbekannten) Spannungszustand machen muß, die recht unsicher sind<sup>1)</sup> <sup>2)</sup>. Aus einer Änderung des Netzebenenabstandes um  $\varepsilon = \Delta d/d$  erhält man unter Annahme einer kugelsymmetrischen Beanspruchung die Spannung  $\sigma = 3\varepsilon/\kappa$ , wo  $\kappa$  die kubische Kompressibilität ist; nimmt man Querkontraktionen durch wechselnde Spannungszustände an der Probenoberfläche an, so erhält man

$$\sigma = \varepsilon \cdot E/\mu \quad (\mu = \text{Poissonsche Zahl}).$$

Die Richtungsabhängigkeit von  $\mu$  in Kristallen ist nicht bekannt, es kann also nicht entschieden werden, ob die unter 4 genannten Ergebnisse durch elastische Anisotropie erklärt werden können.

Wir haben an Gold die Verbreiterung der (422)-Linie gemessen, indem wir als Linienbreite den Wert auf halber Höhe der Interferenzzacke aus der Photometerkurve entnahmen. Dieser Wert und die bisher an anderen Metallen erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle III angegeben. Gold fügt sich den anderen Metallen gut an. Der Berechnung wurde ein

1) Wever, F., u. Pfarr, B., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforschg., Düsseldorf 15 (1933) 137.

2) Völlig abwegig erscheint uns ein Versuch von Wood, aus der Vergrößerung des Gitterabstands mit Hilfe des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der spezifischen Wärme die Erhöhung der inneren Energie zu berechnen; hierfür ergibt sich dann ein viel zu großer Wert (4,7 cal/g für Cu), man hätte also dieselbe Schwierigkeit wie in Abschnitt 2.

Tabelle III. Elastische Spannungen in plastisch deformierten Metallen.

Material	Cu		Cu		Ni	Au
	Vielkristall		Einkristall		V.-Kr.	V.-Kr.
Literatur	1)	2)	1)	3)		
Verformung	58%	90%	44%	41%		
	gedehnt	gewalzt	gedehnt	gedehnt		gefeilt
benutzte Linie	331	420	420	331	420	422
$\varepsilon$ in %	0,0704	0,0972	0,028	0,0406	0,0430	0,078
$\sigma = (3/\kappa) \cdot \varepsilon$ in kg/mm <sup>2</sup>	28	39	11	16	17	39
Energie = $\sigma \cdot \varepsilon / 2$ in cal/g.	0,0026	0,0050	0,0004	0,00085	0,00096	0,0040
						0,0004 <sub>2</sub>

hydrostatischer Spannungszustand zugrunde gelegt. Wenn diese Annahme auch willkürlich ist, so ist doch zu betonen, daß sich unter anderen Annahmen größenordnungsmäßig dieselben Zahlen ergeben. Die im Material aufgespeicherte elastische Energie beträgt  $\sim 10^{-3}$  cal/g, das ist weniger als 1% der Erhöhung der inneren Energie durch plastische Deformation. Der Sitz der inneren Energie ist also in denjenigen Gitterstörungen zu suchen, die die großen Intensitätsänderungen verursachen.

Gegen einen Zusammenhang der elastischen Verspannungen des Gitters mit der Verfestigung scheint das ungleiche Verhalten der verschiedenen Metalle zu sprechen. Andererseits weist der starke Anstieg der Linienverbreiterung bei Beginn der Verformung und die schließlich eintretende Sättigung (Grenzwert der Linienverbreiterung) einen mit der Verfestigung parallelen Gang auf. Wir glauben, daß die Verspannungen als Ursache der Verfestigung nicht in Frage kommen, daß sie vielmehr als deren Folge aufzufassen sind: je größer die Verfestigung ist, desto größer können auch die Spannungen im Material sein, das sich durch Gleitung nun nicht mehr entlasten kann. Auch der Verfestigung ist ja eine Grenze gesetzt; die Festigkeit der Legierungen ist gerade zu Beginn der Verformung erheblich höher als die der reinen Metalle; bei den Metallen mit niedrigem Schmelzpunkt tritt schon während der Verformung bei Zimmertemperatur Kristallerholung auf, die der Verfestigung entgegenwirkt — die entsprechenden Züge findet man bei der Linienverbreiterung wieder.

All das gilt natürlich nur unter der Annahme, daß größere Bereiche homogen verzerrt sind. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich aus in-

1) Caglioti, V., u. Sachs, G., Z. Physik 74 (1932) 647.

2) Siehe Fußnote 6 auf S. 221.

3) Schmid, W. E., u. Müller, E. A. W., Z. techn. Physik 16 (1935) 161.

homogenen Verzerrungen nicht nur die Linienverbreiterung, sondern auch die Intensitätsänderungen erklären lassen. Dann wäre allerdings der röntgenographischen Bestimmung innerer Spannungen die Grundlage entzogen.

#### 4. Übersicht über die Gitterstörungen durch plastische Deformation.

Über die Arten der Störungen, die in verformten Gittern auftreten, läßt sich zusammenfassend folgendes sagen:

1. gibt es Biegungen des Kristalls und Drehungen von Kristallfragmenten. Diese sind beobachtbar durch den Asterismus von Laue-Aufnahmen und die Verlängerung der Interferenzen von Drehkristallaufnahmen. Mit der Verfestigung hängen diese Gitterstörungen nicht zusammen, da bei Rückdeformation die Verfestigung steigt, während die Verbiegungen (und damit auch der Asterismus) zurückgehen. Die die Festigkeit herabsetzende Kristallerholung macht sich beim Asterismus nicht bemerkbar, sondern erst die Rekristallisation.
2. wird der Kristall elastisch verzerrt, was heute allgemein als Ursache der Linienverbreiterung angesehen wird.
3. treten inhomogene Verzerrungen des Gitters auf, die sich in einer Abnahme der in die Interferenzen gestreuten Intensitäten äußern. Hier dürfte ein enger Zusammenhang mit der Verfestigung vorhanden sein. In den kleinen, stark deformierten Bereichen ist auch der Hauptsitz des Energieanteils zu suchen, der bei der Deformation im Kristall bleibt und nicht in Wärme umgesetzt wird.

Es ist noch näher zu untersuchen, ob nicht in dieser Art der Gitterstörungen die gemeinsame Ursache für Intensitätsabnahme und Linienverbreiterung gefunden werden kann.

Herrn Prof. Dr. P. Scherrer möchte ich für die große Gastfreundschaft in seinem Institut und manche anregende Diskussion herzlichsten Dank aussprechen.

Zürich, Physikal. Institut der E. T. H.

Eingegangen am 24. Dezember 1936.

## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

### Note on Adsorption and abnormal Properties of Crystals.

By A. Ganguli (Chandernagore).

In a recent discussion on the structure of real crystals various theories of structure sensitivity, e. g. secondary, mosaic and lineage structure etc. have been reviewed and their merits and demerits indicated<sup>1</sup>). No final decision has however been arrived at.

The difficulty of preparation of absolutely pure crystals owing to the unavoidable incorporation of foreign matters during the period of growth is well-known. In fact it is the impurities which are responsible for the abnormal behaviour of crystals. We shall consider here the effect of these in the light of adsorption.

The role of adsorption in various chemical processes<sup>2</sup>) such as catalysis, formation of colloids etc. is universally known. In fact it was shown by Weimarn<sup>3</sup>) that there is no inherent difference between crystalloids and colloids; the latter owe their stability to the presence of foreign substances preferentially adsorbed. The so-called crystalline substances such as  $AgI$ ,  $BaSO_4$  etc. can all be obtained in the colloidal state. X-rays analysis of colloids reveal in some cases a crystalline structure identical to that of the substances in bulk, in others a fibrous structure, while yet in others diffuse haloes as in the so-called amorphous substances (glass) and liquids<sup>4</sup>) are obtained. It is therefore possible that adsorption of slight quantities of impurities will result in effects similar to that due to colloidalisation, affecting the lattice distance in some cases and showing irregularity in the intensity on X-rays scattering (Darwin). In fact a theory of inner adsorption has actually been proposed by Balarew.

Adsorption of impurities may lead to the following effects:

1. Discontinuous adsorption may lead to a form similar to the secondary structure of Zwicky and Goetz (cf. Liesegang rings and periodic precipitation).

2. Adsorption in the interfacial layers of crystals may cause surface irregularities and also internal crevices and cracks (Smekal).

3. A poly-crystalline structure may result, the crystallites being held together by the adsorbed substance (cf. gels, glass<sup>4</sup>)). This may also account for Darwin's theory of mosaicity.

1) Ideal- und Realkristall, Z. Kristallogr. 89 (1934) 195; The Solid State (International Conference), Z. Kristallogr. 93 (1935) 161. These contain various other references.

2) Rideal, E. K., Surface Chemistry 1930; Freundlich, H., Colloid and Capillary Chemistry (1926).

3) Weimarn, P. P. v., Grundlagen der Dispersoidchemie. Leipzig 1911.

4) Randall, J. T., Diffraction of X-rays and electrons by Amorphous bodies and Liquids.



4. The minute crystals may have lattice distance different from that of big single crystals<sup>1)</sup> and this may give rise to abnormalities.

5. Adsorption may take place in a definite way<sup>2)</sup> by occupying lattice points of the original crystals and thus may continue to extend the structure rather than to start building a new one.

6. Plastic properties and abnormally low cohesion may either be due to the presence of crystallites (Joffe<sup>3)</sup>), or to the decrease of surface forces owing to adsorption.

7. The presence of crystallites may be responsible for the slight variation of density (Goetz, Randall).

8. Electric, photo-electric and magnetic properties of crystals may also be affected by adsorption (cf. theory of semi-conductors). The effective number of free electrons may undergo variation<sup>4)</sup>.

9. Ionic adsorption may lead to an increase in the internal field. This may also account for polarisation and anisotropy and hence the directive nature of repulsive forces (Bragg).

10. With rise of temperature adsorption equilibrium is disturbed involving a decrease of adsorption<sup>5)</sup> and a consequent tendency for crystals to form ideal structure. Structure insensitivity becomes less marked and diffuse X-rays scattering sharper.

11. Grinding and colloidalisation may increase abnormality due to the increase of surface and hence greater adsorption. Thus colloidalisation is akin to cold working and the effect of size on magnetic susceptibility<sup>6)</sup> and other properties is either due to adsorption, or change of lattice distance, or change in crystal structure. The same result may be arrived at by the application of high pressure. It may be noted that size effect may not be universal.

It should be pointed out that mosaicity or secondary structure is not a constitutive property of crystals. For instance, Ewald and Renniger<sup>7)</sup> have been able to obtain ideal crystals of rock salt. Again apparent secondary structure may fail to show regularity in spacing. In short forms and properties of crystals depend on the mode of formation and exclusion of foreign matter may lead to ideally crystalline form which under these circumstances is dynamically the most stable. Real crystals may not always have minimum potential energy<sup>8)</sup> at ordinary temperature and a semi-crystalline form may

1) Randall, J. T., Booksby, H. P., and Cooper, B. S., *Z. Kristallogr.* 75 (1903) 196; Lenard-Jones, J. E., *ibid.* p. 245.

2) Finch, G. I., and Quarell, A. G., *Proc. Roy. Soc. London* 141 (1933) 398.

3) Joffé, A., *Physics* (1928) p. 57.

4) Gurney, R. W., *Elementary Quantum Mechanics*, *Trans. Proc. Roy. Soc. London* 144 (1934) 225.

5) Germer, L. H., *Z. Physik* 54 (1929) 408; Ganguli, A., *Kolloid-Z.* 71 (1935) 275.

6) Rao, S. R., *Curr. Sc.* 4 (1936) 576; Bhatnagar, S. S., *ibid.* p. 572.

7) Ewald, P. P., and Renniger, M., *Solid State of matter*, p. 57, Renniger, M., *Z. Kristallogr.* 89 (1934) 344.

8) Bernal, J. D., *Solid State* p. 129, Randall, J. T., and other, ref. 5.

pass like colloidal sols and gels to the normal crystalline state if the adsorbed substance be removed or rendered ineffective. This may be brought about by prolonged standing or aging, by heating or some other kind of treatment. With fall of temperature there will be a departure from the regularity the crystals have at high temperature, strains will enter and slight readjustment will lead to misfits. At ordinary temperature, however, and with a critical amount of adsorbed impurities, imperfect crystals may exist in a pseudo-stable or even stable form.

Chemical Laboratory College Duplex Chandernagore 30 July 1936

Received 11 September 1936.

### Crystallography of Strontium Oxalate.

By H. A. Klasens, W. G. Perdok and P. Terpstra, Groningen.

The "envelope crystals" of Strontium Oxalate are well known in micro-chemistry as an aid to the recognition of *Sr*-ions. As no other particulars of these crystals are known in the literature than that they are tetragonal and optically positive, we thought it worth while to try to determine further crystallographic properties. The first thing required for this purpose was to

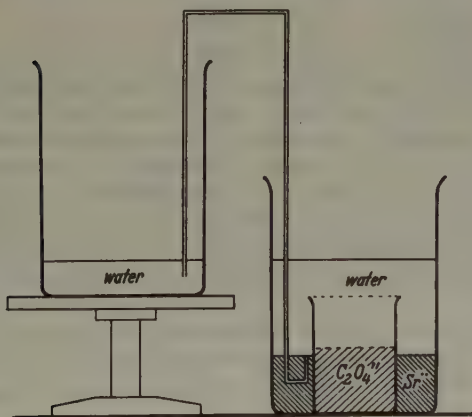


Fig. 1.

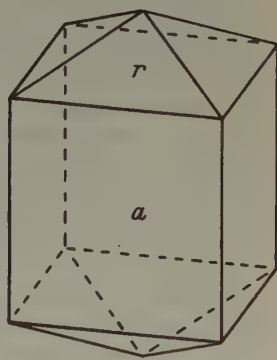


Fig. 2.

find a method whereby the crystals could be obtained in such sizes as to be suitable for goniometrical investigation. A beaker, partly filled with 200 cm<sup>3</sup> water containing 10 grammes oxalic acid, was placed in a wider and higher beaker containing a solution obtained by putting 15 grammes strontium nitrate and 20 cm<sup>3</sup> diluted nitric acid (1 to 5) into 200 cm<sup>3</sup> water. The two solutions were now brought into contact with each other by carefully filling up (by means of a capillary siphon) the beakers with a thick layer of water (Fig. 1). The whole was then placed under a glass bell-jar

and left standing quietly. A week later a crop of apparently well-developed translucent crystals were found to have formed, some of these being as large as 3 mm (Fig. 2). When investigated goniometrically the faces  $a$  always showed sharp reflexes; the reflexes afforded by the faces  $r$  were, however, usually multiple. The crystals were found to be tetragonal and for the angle  $a-r$   $59^{\circ} 53'$  was found as the mean of a large number of observations (which differed considerably from one another), so that according to the goniometrical investigation the axial ratio  $a:c = 1:0.580$ . With the aid of immersion liquids (Becke's method) the values  $\omega = 1.517$  and  $\varepsilon = 1.535$  were found for the principal indices of refraction. In addition the specific gravity was found by the suspension method to be 2.384.

At this stage the tetragonal symmetry of the crystals was confirmed by a Laue photograph taken with the X-ray beam passing along the  $c$ -axis. This Laue photograph showed the symmetry  $C_4$ . Oscillation photographs were also taken with [100] vertical, with [001] vertical and also about the diagonal [110]. The smallest tetragonal unit cell which can be assigned to the crystals on the strength of these photographs has the dimensions  $a = 12.6 \text{ \AA}$  and  $c = 7.44 \text{ \AA}$ . The oscillation photographs were then indexed and the unit cell found to possess the symmetry of the space group  $C_{4h}^5 = I 4/m$ . A precision powder-spectrogram was then taken with silver lines as standard. The final result calculated from this was the quadratic function:

$$\sin^2 \vartheta = 0.0036114 (h^2 + k^2) + 0.010488 l^2,$$

so that  $a = 12.795 \text{ \AA}$ ;  $c = 7.509 \text{ \AA}$  and  $a:c = 1:0.5867 = \tan 59^{\circ} 36'$ .

For the determination of the water content 0.1022 grammes crystals, carefully selected under the microscope, were titrated with 0.0280 n  $KMnO_4$  solution. The amount of this  $KMnO_4$  solution required was found to be  $33.21 \text{ cm}^3$ , so that the molecular weight of crystallised (tetragonal) strontium oxalate was calculated to be 249.8. With a second experiment 0.0706 grammes crystals were found to require  $35.83 \text{ cm}^3$  of a 0.0479 n  $KMnO_4$  solution. From this a molecular weight of 220.1 follows. The amounts found for the molecular weight indicate respectively a water content of 2.46 and 2.47 molecules, so that  $SrC_2O_4 \cdot 2\frac{1}{2} aq$  may be assumed as the formula of the tetragonal strontium oxalate.

This formula is beautifully confirmed in the results of the Röntgenographic investigation. From the investigations of W. H. Zachariasen<sup>2)</sup> and those of S. B. Hendricks<sup>3)</sup> on the crystal structures of oxalic acid and those of oxalates, we know the shape and dimensions of the  $C_2O_4$  groups. If these results be correlated with the dimensions and symmetry found above in the case of the unit cell of strontium oxalate, it may be regarded as fairly certain that this cell will contain eight molecules. Taking then into consideration that the specific gravity is 2.384, the value found for the molecular weight is:  $12.795^2 \times 7.509 \times 2.384 \times 0.605/8 = 224.6$ . This result differs less

1) Bruhns, G., Z. anorg. allg. Chemie **95** (1916) 240: »Das Molekelverhältnis berechnet sich zu  $Sr:C_2O_4:H_2O = 1:0.995:2.38$ «.

2) Zachariasen, W. H., Z. Kristallogr. **89** (1934) 442.

3) Hendricks, S. B., Z. Kristallogr. **91** (1935) 48.

than one-half per cent from the molecular weight calculated from the formula  $SrC_2O_4 \cdot 2\frac{1}{2} aq$ .

G. Bruhns<sup>1)</sup> describes one of his experiments as follows: "280 cm<sup>3</sup> 0.2 n Oxalsäure wurden mit 28 cm<sup>3</sup> n  $SrCl_2$ -Lösung versetzt, welche ein wenig freie Salzsäure enthielt. Nach kurzer Zeit schied sich ein sandiger Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop aus glänzenden, meist einzelnen Oktaedern<sup>2)</sup> bestand. Die Kristallisation war jedoch bei allen Wiederholungen nicht ganz rein zu erhalten, denn es waren stets geringe Mengen von Plättchen wie auch blumenkohlartigen Massen beigemischt". In order to study these "Plättchen" more closely, we made use of the above described diffusion method, bringing a solution containing 5 grammes oxalic acid to 100 cm<sup>3</sup> water into contact with a solution of 15 grammes strontium nitrate

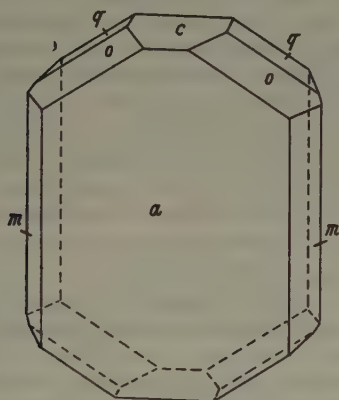


Fig. 3.

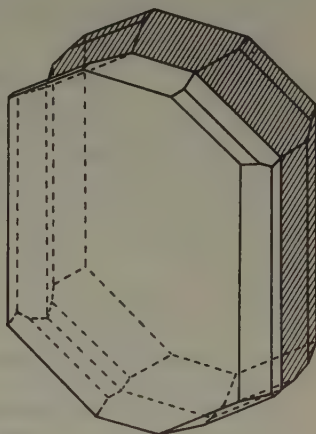


Fig. 4.

in 200 cm<sup>3</sup> water. Strontium oxalate was found to separate then in thin plates, which on goniometrical investigation were found to belong to the monoclinic system (Fig. 3). Monoclinic;  $\beta = 83^\circ 51'$ ;  $a:b:c = 2.843:1:0.675$ .

Forms:  $a$  {100},  $m$  {110},  $c$  {001},  $o$  {111},  $q$  {011}.

Angeles:	observed	calculated
$a-c = (100)-(001)$	$83^\circ 51'$	—
$a-m = (100)-(110)$	$70^\circ 31'$	—
$c-q = (001)-(011)$	$33^\circ 51'$	—
$c-o = (001)-(111)$	$35^\circ 9'$	$34^\circ 44'$
$q-o = (011)-(111)$	$11^\circ 23'$	$11^\circ 11'$

Twins on [001] occur very frequently (Fig. 4).

For the determination of the water content of the monoclinic salt we titrated with 0.0179 n potassium permanganate; for 0.1169 grammes of the salt 67.60 cm<sup>3</sup> and with a second experiment for 0.0864 grammes 50.05 cm<sup>3</sup>

1) L. c.

2) These are the above described tetragonal crystals.



$KMnO_4$  solution were found to be required. The salt therefor contains 45.6 per cent  $C_2O_4$ , which agrees with the composition  $SrC_2O_4 \cdot 4 aq$  (theoretical 45.5 per cent  $C_2O_4$ ).

The "blumenkohllartige Massen" mentioned by Bruhns were also noticed by us; they are simply aggregates of plates and scales of the monoclinic strontium oxalate.

The crystallographic properties of  $SrC_2O_4 \cdot 2\frac{1}{2} aq$  suggest a comparison with those of the tetragonal calcium oxalate<sup>1)</sup>. We obtained these crystals by dissolving 5 grammes calcium oxalate in 100 cm<sup>3</sup> boiling 20 per cent hydrochloric acid and then allowing to cool off very slowly<sup>1)</sup>. The transparent tetragonal crystals were carefully selected with the aid of a binocular microscope from the mass separated out. Outwardly these exactly resemble the crystals of  $SrC_2O_4 \cdot 2\frac{1}{2} aq$ . And in point of fact the crystals were found on goniometrical investigation to be tetragonal. For the angle (100)–(011) the value found was  $59^\circ 16'$ , so that according to this investigation the axial ratio  $a:c = 1:0.595$ . The specific gravity found with the suspension method was 2.122. The tetragonal symmetry was confirmed by a Laue photograph taken with the X-ray beam passing along the  $c$ -axis. This Laue photograph showed the symmetry  $C_4$  (cf. A. Frey, l. c. page 12 and Fig. 4b). A precision spectrogram was then taken; it was found that this could be represented by the quadratic function:

$\sin^2 \vartheta = 0.003862 (h^2 + k^2) + 0.040866 l^2$ . Therefore the dimensions of the unit cell are:  $a = 12.375 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.377 \text{ \AA}$  and  $a:c = 1:0.5961 = \tan 59^\circ 12'$ . These data show the molecular weight to be:

$12.375^2 \times 7.377 \times 2.122 \times 0.605/8 = 181.3$ , a result that differs less than one-half per cent from the molecular weight calculated from the formula  $CaC_2O_4 \cdot 3 aq$ .

In order to be certain that the crystals investigated by us were identical with those of Frey we determined the principal index  $\omega$  of our crystals. The result  $\omega = 1.552$  agrees perfectly with that of Frey<sup>2)</sup>.

On comparing the oxalates of calcium and strontium we find that both salts occur in two forms, which differ from each other in their content of water of crystallisation. The forms with the smaller content of water agree in their chemical formulae, they belong both to the monoclinic system but they are, however, not isomorphous. The formulae of the second forms, on the other hand, do not agree exactly, whilst the salts may be considered to be isomorphous.

1) Frey, A., "Calciumoxalat-monohydrat und -trihydrat in der Pflanze"; Promotionsarbeit, Zürich 1925.

2) In Discovery Reports (Vol. XIII, 1936) F. A. Bannister and M. H. Hey, on comparing the "envelope" crystals found in the Weddell Sea deposits with the crystals which constitute the coating of certain renal calculi, obtain the formula:  $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ . We are inclined to think that the material with which they started was perhaps insufficiently to permit of this conclusion being drawn with certainty.

Crystallographic Institute, Groningen.

Received 16 December 1936.

## Bücherbesprechung.

C. F. von Weizsäcker, **Die Atomkerne.** (Physik und Chemie in Einzeldarstellungen, Bd. II.) Leipzig 1937, Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H. VIII, 214 Seiten. Mit 40 Abb. und 1 Ausschlagtafel. Preis brosch. RM. 14,40; geb. RM. 16,—.

Die Quantenphysik der Atomkerne hat im vergangenen Jahr eine erste fast buchmäßige Monographie in dem englischen Bericht von H. Bethe und R. F. Bacher (Rev. of. mod. Physics 8 (1936) 82; zweiter Teil im Erscheinen) gefunden — und nunmehr erhält sie durch Heisenbergs Schüler und Mitarbeiter v. Weizsäcker eine erste — und ganz hervorragende — lehrbuchmäßige Darstellung auf deutsch. Man darf dies als Zeichen einer gewissen Konsolidierung der Grundvorstellungen und Grundbegriffe auf diesem im allgemeinen noch in voller Sturm- und Drangperiode befindlichen Gebiet betrachten. Viele Tatsachen sind durch die experimentellen Untersuchungen der letzten zwei Jahre soweit quantitativ gesichert worden, daß von den ersten tastenden theoretischen Ansätzen manche zur Ausscheidung gebracht, andere von mehreren Seiten her gestützt werden konnten. So sieht man heute dem ununterbrochenen Zustrom an neuen Tatsachen mit der Hoffnung entgegen, daß der erste — und damit schwerste — Schritt die rechte Richtung ergeben hat, auf der man bei der weiteren Einordnung des Materials wenigstens vorläufig weiterkommt.

Weizsäckers Darstellung ist mustergültig zur Einführung eines doppelten Leserkreises: solcher, die die mathematische Behandlung übersehen können, und solcher, die stärker an einer bloß beschreibenden Kenntnisnahme der experimentellen Tatsachen interessiert sind. Man findet in dem Buch nur wenige Seiten, auf denen die Formel das Satzbild beherrscht, und trotzdem sind die mathematischen Ableitungen genau genug geschildert, daß der mit der allgemeinen Wellenmechanik Vertraute den formalen Weg verfolgen kann. In den physikalischen Kapiteln wiederum wird die physikalische Essenz aus manchmal sehr formal anmutenden Originalarbeiten in mustergültiger Weise herausdestilliert.

Werden Kernphysik und Kristallographie sich berühren? — Wer wollte das bezweifeln angesichts der Tatsache, daß bereits die Raumgitterbeugung von langsamen Neutronen (von »thermischer Energie«, d. h. etwa  $\frac{1}{10}$  Elektronenvolt und korrespondierender Wellenlänge von etwa  $\frac{1}{10}$  Å) an MgO-Kristallen durch Mitchell und Poweas mit Sicherheit nachgewiesen worden ist? — Geophysikalisch interessieren außerdem alle Ansätze über Stabilität und Häufigkeit der Atomkerne.

Das Weizsäckersche Buch ist die bequemste und gediegenste Einführung in die Kernphysik und die beste Vorbereitung auf die eingangs erwähnte, in manchem weitergehende, aber erheblich schwierigere Darstellung von Bethe und Bacher und auf die Originalarbeiten in den Zeitschriften.

Ewald.

### Eingegangene Bücher.

- Chemiker-Taschenbuch.** Begründet von R. Biedermann. Herausgegeben von I. Koppel. 58. Auflage. Julius Springer, Berlin 1937. IV, 646 S. Preis Lw. RM. 16.80.
- A. Rittmann, **Vulkane und ihre Tätigkeit.** Ferd. Enke, Stuttgart 1936. VII, 188 S. Mit 25 Abb. und 1 Tafel. Preis brosch. RM. 7.20, Lw. RM. 8.80.
- Handbuch der Metallphysik.** Herausgegeben von G. Masing. Bd. III, 1. Liefg. Sachs, G., Spanlose Formung der Metalle. Eigenspannungen in Metallen. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1937. 228 S., 8 S. Register. Mit 181 Abb. Preis brosch. RM. 22.—.
- G. O. Wild, **Praktikum der Edelsteinkunde.** Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart 1936. 139 S. Mit bunten Taf. Preis brosch. RM. 6.—, Lw. RM. 8.60.
- R. Brauns, **Mineralogie.** (Sammlung Götschen Bd. 29.) Siebente verbesserte Auflage. Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1936. Mit 132 Abb. 146 S. Preis Lw. RM. 1.62.
- G. Mie, **Die Denkweise der Physik.** Ferd. Enke, Stuttgart 1937. 37 S. Preis kart. RM. 1.—.
- R. Glocker, **Materialprüfung mit Röntgenstrahlen unter besonderer Berücksichtigung der Röntgenmetallkunde.** 2. Aufl. Julius Springer, Berlin 1936. V, 386 S. Mit 345 Abb. Preis Lw. RM. 33.—.
- Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik.** Herausgegeben von A. Eucken und K. L. Wolf. Bd. 8, Abschn. II. H. A. Stuart und H.-G. Trieschmann. Lichtzerstreuung. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1936. X, 192, 20 Seiten und 17 S. Tabellen. Mit 76 Abb. Preis brosch. RM. 24.—.
- F. Löwe, **Atlas der Analysen-Linien der wichtigsten Elemente.** Zweite Aufl. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1936. IV, 37 S. Mit 16 Tafeln. Preis Lw. RM. 10.—.
- E. Bretscher, **Kernphysik.** Julius Springer, Berlin 1936. IV, 141 S. Mit 68 Abb. Preis brosch. RM. 12.—.
- Handbuch der allgemeinen Chemie.** Bd. IX. R. Fricke und G. F. Hüttig, unter Mitwirkung von H. Zocher und H. Saechtling: Hydroxyde und Oxydhydrate. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1937. XX, 641 S. Mit 115 Fig. im Text. Preis brosch. RM. 57.—. Hld. RM. 60.—.

## Strukturbericht:

7. Titelsammlung<sup>1)</sup>.

(16. Dezember 1936 bis 15. Februar 1937.)

Bearbeitet von P. Niggli (Zürich) und W. Nowacki (Bern)  
unter Mitwirkung von

J. D. Bernal (Cambridge), J. Garrido (Madrid), C. Gottfried (Berlin),  
T. Ito (Tôkyo), J. A. A. Ketelaar (Leiden) und G. R. Levi (Pavia).

## I. Allgemeiner Teil.

□ bedeutet Ausgabe in Buchform.

## 1. Allgemeine Strukturlehre und physikalisch-chemische Grundlagen.

G. B. Boki, Die gegenwärtige Bedeutung der kristallochemischen Analyse. Ann. Secteur Analyse physico-chim. [russ.: Iswestija Ssectora fizikochimitscheskogo Analisa] 8 (1936) 115—124 [zit nach CZ.<sup>2)</sup> 108 (1937) I. 528]. — *Allg. Abb.*

M. de Broglie, Die grundlegende Bedeutung der Röntgenstrahlen in der Entwicklung der Physik der letzten vier Jahrzehnte. Strahlentherapie 56 (1936) 9—10. — *Allg. Überblick.*

M. J. Buerger, The kinetic basis of crystal polymorphism. Proc. Nat. Acad. Sci. 22 (1936) 682—685. The general rôle of composition in polymorphism. ib. 685—689. — *Allg. Abb.*

P. de la Cierva y L. Rivoir, Análisis químico por rayos X. I. An. Soc. Esp. Física y Química 34 (1936) 770—778. — *Elementarnachweis.*

□ Congrès International de Physique organisé par l'Union Internationale de Physique et la Physical Society. Londres, 1934. — I. Les rayons cosmiques. II. Transmutations. III. L'état solide de la matière. Herman et Cie. Paris, 46, 82, 71 pages. 1936.

P. Debye, Methoden zur Bestimmung der elektrischen und geometrischen Struktur von Molekülen (Nobelvortrag).

Angew. Chem. 50 (1937) 3—10. — *Allg. Überblick.*

J. D. H. Donnay et D. Harker, Généralisation de la loi de Bravais. C. R. Acad. Sci. Paris 204 (1937) 274 à 276. — *Beziehung Morphologie-Struktur.*

Th. Ernst, Bericht über die 22. Jahresversammlung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in München. Naturwiss. 25 (1937) 40—42. — *Zusammenfassung.*

A. E. Fersman, Applying of VEK's in geochemistry. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. II (XI) (1936), No. 9 (95) 393—396. — *Kristallgitterenergien verwendet.*

A. E. Fersman und I. I. Ginsburg, Pegmatite der USSR. I. Akad. Wiss. USSR., Lomonosoff-Institut 1936, 51 S. [russ.]. — *Beziehung zu Kristallstruktur.*

G. Fournier, Sur une théorie géométrique de la matière. C. R. Acad. Sci. Paris 203 (1936) 1138—1140. — *Theor. Abb.*

G. W. Fox and W. A. Fraser, X-ray extinction in piezoelectrically oscillating crystals. Physic. Rev. [2] 47 (1936) 899—902, 3 Fig. — *Laueaufnahmen.*

J. I. Frenkel, Circulation thermiques dans les corps solides et liquides et la théorie de fusion. Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. math. et nat., sér. physi-

1) Die Titelsammlungen vom 1. Januar bis 15. Dezember 1936 mögen als Nr. 1 bis 6 bezeichnet werden. 2) CZ. = Chemisches Zentralblatt.



que, 1936, Nr. 1—2, 371—393, 1 Fig. [russ.]. — *Phys. Abh.*

W. Gerlach, Theorie und Experiment in der exakten Wissenschaft. Angew. Chem. 50 (1937) 10—18. — *U. a. Röntgenstrahlen besprochen.*

G. Glockler, Complex formation. Trans. Faraday Soc. 33 (1937) 224—229, 1 Fig. — *Klassifikation chemischer Verbindungen.*

□ C. Gottfried unter Mitwirkung von F. Schoßberger, Strukturbericht Band III, 1933—1935, Heft 2 [Z. Kristallogr. (A), Ergänzungsband III]. Akademische Verlagsgesellschaft. Leipzig. 1936. — *Fortsetzung der Typenbeschreibungen; Referate.*

□ G. W. Holmes and H. E. Ruggles Roentgen interpretation: a manual for students and practitioners. 5th ed. rev. London: Kimpton. 1936. 8°. 22s. 6d. [zit. nach CZ. 107 (1936) II. 4487].

A. F. Kapusztinski, Die Prinzipien der Kristallchemie und die physikochemische Analyse. Ann. Secteur Analyse physico-chim. [russ.: Iswestija Ssektora fizikochimitscheskogo Analisa] 8 (1936) 103—114 [zit. nach CZ. 108 (1937) I. 528]. — *Allg. Abh.*

H. W. Kohlschütter, Die wesentlichen Eigenschaften kompakt-disperser Stoffe. Kolloid-Z. 77 (1936) 229—238, 1 Fig. — *Allg. Überblick.*

W. A. Kolpinski, Eine elementare Ableitung des Ausdruckes für die Breite des Debye-Scherrer-Ringes. J. exper. theor. Physik 6 (1936) 881—882, 2 Fig. [russ.]. — *Anwendung des reziproken Gitters.*

A. P. Komar, Die Geometrie der plastischen Deformation der Kristalle nach dem Laue-Röntgenogramm. J. exper. theor. Physik 6 (1936) 392—404, 9 Fig. [russ.]. — *Allg. Überblick.*

A. Komar und M. Motschalow, Die Struktur plastisch deformierter Kristalle nach dem Laue-Röntgenogramm. II. Plastisch gedehnte Einkristalle von Mag-

nesium. J. exp. theor. Physik 6 (1936) 700—704, 5 Fig. [russ.]. — *Regelmäßige Inhomogenität in der räumlichen Verteilung der gedrehten Teile.*

W. Kossel, Neuere Versuche über Interferenz von Röntgenstrahlen. Forsch. Fortschritte 13 (1937) 7—8, 2 Fig. — *Besprechung der „Kossellinien“.*

□ I.-V. Kourtschatov, Exposés sur la physique des solides. 2: Le champ moléculaire dans les diélectriques (le sel de seignette). Actualités scient. et industr., 338. Roy. 8vo. Pp. 47. Paris: Herman et Cie., 1936. 12 frs.

M. v. Laue und K.-H. Riewe, Der Kristallformfaktor für das Oktaeder. Z. Kristallogr. 95 (1936) 408—420, 8 Fig. — *Theor. Abh.*

J. Palacios y J. Garrido, Las relaciones estructurales en las reacciones topoquímicas. An. Soc. Esp. Física y Química 34 (1936) 739—742. — *Allg. Überblick.*

P. Pfeiffer, Mein Beitrag zur Chemie der Molekülverbindungen. Chem.-Ztg. 61 (1937) 22—23. — *Beziehungen zur Koordinationstheorie der Kristalle.*

□ Progress in Physics. Vol. II. Pp. 371, The Physical Society, London S. W. 7, 1B Lowther Gardens, Exhibition Rd; price 21 s. — *Röntgenstrahlen besprochen.*

R. Reinicke, Über hochsymmetrische Tetraederanordnungen auf Kugelflächen als mögliche raumgeometrische Grundlage für hochmolekulare Komplexe. Deutsche Math. 1 (1936) 593 bis 618, 38 Fig. — *Theor. Abh.*

M. Renninger, Verstärkung schwacher und Vortäuschung verbotener Röntgenreflexe durch »Umweganregung«. Naturwiss. 25 (1937) 43. — *Erklärung des verbotenen Reflexes (200) beim Diamanten.*

A. W. Schubnikow, Sur les figures de forage et leur possible application aux problèmes de la structure de la matière. Trav. Inst. Lomonosoff Acad. Sci. URSS 8 (1936) 23—44, 19 Fig. [russ.,

mit franz. Zus.]. — *Beziehung der Bohrfiguren zur Struktur.*

A. Smekal, Elektrophysik der Festkörper. I. A. Allgemeines. Feste Ionenleiter. Physik in regelm. Ber. 4 (1936) 17—33. B. Nichtmetallische Elektronenleiter. ib. 173—192. — *Zusammenfassender Überblick.*

Ch. W. Stillwell, Kristallechemie I. Eine graphische Klassifizierung binärer Systeme. J. chem. Educat. 13 (1936) 415—419 [zit. nach CZ. 108 (1937) I. 284]. — *Allg. Abh.*

I. N. Stranski, Zur Berechnung der spezifischen Oberflächen-, Kanten- und Eckenenergien an kleinen Kristallen. Monatsh. Chem. Wien 69 (1936) 234 bis 242, 6 Fig. — *Kristallphysikalische Abh.*

Weng-Wen-Po, On the atomic forces of solid state. Phil. Mag. [7] 23 (1937) 33—49, 5 Fig. — *Theor. Abh.*

## 2. Flüssigkeiten.

P. S. Albright and J. W. Williams, Electrical forces between ions and neutral molecules in aqueous solution. A study of the "salting-out" effect. Trans. Faraday Soc. 33 (1937) 247—256, 5 Fig. — *Alkalihalogenide untersucht.*

E. Bartholomé, Struktur und intramolekulare Kräfte in reinen Flüssigkeiten und Lösungen. Bericht über die Tagung der Faraday Society in Edinburgh vom 24. bis 26. Sept. 1936. Naturwiss. 24 (1936) 824—827. — *Überblick.*

J. D. Bernal, An attempt at a molecular theory of liquid structure. Trans. Faraday Soc. 33 (1937) 27—45, 4 Fig. — *Theor. Abh.*

G. W. Brindley and F. E. Hoare, A note on the diamagnetism of salts in aqueous solution. Trans. Faraday Soc. 33 (1937) 268—273. — *Vergleiche mit kristallisierten Substanzen.*

J. A. V. Butler, Summary of the discussion. Trans. Faraday Soc. 33 (1937)

273—276. — *Zusammenfassung der Diskussionen über die Struktur der Lösungen.*

G. L. Clark, B. H. Lincoln, and R. R. Sterrett, Regimentation agents in lubricating oils. I. Fundamental chemical and physical forces in lubrication. Privater Sonderdruck 1936, 1—17, 8 Fig. — *Röntgen. Untersuchung von adsorbierten Filmen.*

J. Errera, Structure of liquids studied in the infra-red. Trans. Faraday Soc. 33 (1937) 120—129, 4 Fig. — *Div. Anwendungen.*

Faraday Soc., Versammlungsbericht. Edinburgh, 24.—26. Sept. 1936. Referate über das Thema »Flüssigkeiten«. Angew. Chem. 50 (1937) 89—94.

S. Glasstone, The structure of some molecular complexes in the liquid phase. Trans. Faraday Soc. 33 (1937) 200—214, 2 Fig. — *Org. Komplexe untersucht.*

G. Glockler, Complex formation. Trans. Faraday Soc. 33 (1937) 224—229, 1 Fig. — *Klassifikation chemischer Verbindungen.*

J. H. Hildebrand, Intermolecular forces in solutions; (Introductory paper). Trans. Faraday Soc. 33 (1937) 144—151, 2 Fig. — *Einführung.*

W. H. Keesom, K. W. Taconis, Debije-Scherrer exposures of liquid helium. Physica 4 (1937) 28. — *Beugungsringe von He II und He I.*

J. Kendall, Pure liquids and liquid mixtures. (General introductory paper) Trans. Faraday Soc. 33 (1937) 1—8, 3 Fig. — *Allg. Überblick.*

F. London, The general theory of molecular forces. Trans. Faraday Soc. 33 (1937) 8—26, 1 Fig. — *Theor. Abh.*

M. Magat, Raman spectra and the constitution of liquids. Trans. Faraday Soc. 33 (1937) 114—120, 4 Fig. — *Anwendung auf H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, pC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O.*

J. A. Prins, Some new results and general interpretation of diffraction by amorphous substances. Trans. Faraday

Soc. **33** (1937) 110—114. — *Aufnahmen (Netzebenenperioden) an flüss. Woodchem Metall, Sn, Bi, Se, S, Alkohol, Fettsäuren, Lösung  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 : \text{H}_2\text{O}$ , amorphem Sb.*

J. T. Randall, The determination of structure in liquids by X-ray methods. Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 105—109, 2 Fig. — *Aufnahmen an flüssigem Rb und Wasser.*

J. T. Randall, and H. P. Rooksby, The identity of structure in liquid lead and bismuth. Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 109—110. — *»Spacings«.*

G. W. Stewart, Effect of ionic forces shown by the liquid structure of alkali halides and their aqueous solutions. Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 238—247, 1 Fig. — *Dichten usw. von festen und gelösten Stoffen.*

Structure and molecular forces in (a) pure liquids and (b) solutions. A general discussion held by the Faraday Society, Sept. 1936. Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 1—282.

### 3. Apparate und Methodik.

W. I. Archarow, Über die Herstellung von Kobaltantikathoden für Röntgenröhren. Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **5** (1936) 782 bis 783 [zit. nach CZ. **108** (1937) I. 395]. — *Apparatives.*

R. Berthold, Die Prüfung von Schweißnähten. Stahlbau **9** (1936) 25 bis 30. — *Materialprüfung.*

A. Bouwers und W. J. Oosterkamp, Die Unschärfe einer Röntgenaufnahme. Fortschr. Geb. Röntgenstr. **54** (1936) 87—91, 2 Fig. — *Methodisches.*

A. Bouwers and J. H. van der Tuuk, A new X-ray tube for 700 kV and some measurements of penetrating radiation. Brit. J. Radiol. **9** (1936) 431 bis 441 [zit. nach Philips' Techn. Rundschau **1** (1936) 352]. — *Apparatbeschreibung; Absorptionsmessungen.*

Sir W. Bragg, Progress in the technique of crystal analysis. Nature, London **138** (1936) 953—954. — *Allg. Überblick.*

W. L. Bragg and H. Lipson, The employment of contoured graphs of structure-factor in crystal analysis. Z. Kristallogr. **95** (1936) 323—337, 12 Fig. — *Methodisches.*

R. Brill, Eine vereinfachte Formel zur röntgenographischen Teilchengrößenbestimmung. Z. Kristallogr. **95** (1936) 455—456. — *Methodisches.*

M. J. Buerger, The Weissenberg treatment of crystals belonging to the oblique system. Amer. Mineralogist **21** (1936) No. 12, Part 2, [5]—[6] [Vortragsreferat]. — *Methodisches.*

M. J. Buerger, An apparatus for the precision determination of single lattice constants. Amer. Mineralogist **21** (1936) No. 12, Part 2, [13] [Vortragsreferat]. — *Apparatbeschreibung.*

G. E. Doan, Invisible rays in modern engineering. Steel **98** (1936) 68. — *Allg. Überblick.*

A. S. Eve, and L. G. Grimmett, Radium beam therapy and highvoltage X-rays. Nature, London **139** (1937) 52 to 55, 2 Fig. — *Medizinisches.*

I. Fankuchen, A condensing monochromator for X-rays. Nature, London **139** (1937) 193—194, 4 Fig. — *Instrumentbeschreibung.*

F. Fournier, Gondelet M. Mathieu, Les diagrammes de rayons X quasi instantanés. Présentation d'un tube à anticathode tournante. Bull. Soc. Franç. Physique No. 396 (1936) 172 S. — *Instrumentbeschreibung.*

High voltage X-ray therapy. Nature, London **138** (1936) 1106—1107, 2 Fig. — *250—1000 kV-Apparate.*

R. B. Hull and V. Hicks, A universal X-ray photogoniometer. Rev. sci. Instr. **7** (1936) 464—467, 3 Fig. — *Apparatbeschreibung.*

A. Ievinš und A. Straumanis, Bemerkungen zur Arbeit von M. U. Cohen:



“The elimination of systematic errors in powder photographs“. Z. Kristallogr. 95 (1936) 451—454. — *Methodisches*.

H. R. Isenburger, Analysis of materials by X-ray diffraction method. Product Engineering 7 (1936) 177—179 [zit. nach Metals and Alloys 7 (1936) MA 599]. — *Überblick*.

A. Karsten, Die röntgenographische Feinstrukturuntersuchung und ihr Wert für die Schiffbautechnik. Schiffbau 87 (1936) 204—206. — *Materialprüfung*.

G. W. C. Kaye und G. E. Bell, Das Güteverhältnis von Röntgenapparaten verschiedener Typen. Fortschr. Geb. Röntgenstr. 58 (1936) 804—811, 1 Fig. — *Technisches*.

H. Kostron, Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten grobkörniger Stoffe. Z. Metallkde. 28 (1936) 390—391, 4 Fig. — *Apparatbeschreibung*.

O. Kratky, Ein neuer Goniometerkopf für die röntgenographische Einkristalluntersuchung. Z. Kristallogr. 95 (1936) 457—459, 2 Fig. — *Instrumentbeschreibung*.

O. Kratky und G. Krebs, Die Verwendung von Konvergenz- und Schwenkaufnahmen zur Herstellung von Schichtliniendiagrammen. Z. Kristallogr. 95 (1936) 253—265, 6 Fig. — *Methodisches*.

E. A. W. Müller, Zweckmäßige Aufnahmebedingungen bei der Röntgendurchstrahlung. Arch. Eisenhüttenwes. 10 (1936) 267—273, 11 Fig. — *Materialprüfung*.

J. Palacios, P. de la Cierva y L. Rivoir, Medidas fotométricas de la reflexion de los rayos X. IV. Comparacion de intensidades muy diferentes. An. Soc. Esp. Física y Química 34 (1936) 743—747. — *Apparatives und Methodisches*.

A. Salmony, Die röntgenographische Feinstrukturuntersuchung und ihre Bedeutung für die Elektrotechnik. Schweizer Archiv 2 (1936) 311—313, 4 Fig. — *Kleinapparat von Siemens beschrieben*.

K. Siemers, Der heutige Stand der Elektroschweißung in Deutschland. Elektrowärme 6 (1936) 195—198. — *Röntg. Prüfungsverfahren besprochen*.

H. van der Tuuk, Moderne Röntgentechnik. Ned. T. Natuurk. 8 (1936) 129 bis 140 [zit. nach Philips' Techn. Rundschau 1 (1936) 318]. — *Apparatenwicklung*.

M. Widemann, Freiheiten und Grenzen der röntgentechnischen Bedingungen des Fehlernachweises in Schweißnähten. Fortschr. Geb. Röntgenstr. 54 (1936) 412 bis 417. — *Materialprüfung*.

F. Wulff, Neuzeitliches Kennzeichnen der Röntgenaufnahmen. Elektroschweißung 7 (1936) 89—92, 3 Fig. — *Materialprüfung*.

#### 4. Elektronenbeugung.

W. G. Burgers und J. J. A. Ploos van Amstel, Das Elektronenmikroskop als Hilfsmittel bei metallographischen Untersuchungen. Philips' Techn. Rundschau 1 (1936) 313—317, 7 Fig. — *Kristallstruktur von glühenden Metalloberflächen mittelst ausgesandter Elektronen untersucht*.

C. Degard, Elektronenbeugung und ihre Anwendungen. Ind. Chim. belge [2] 7 (1936) 393—398 [zit. nach CZ. 108 (1937) I. 513]. — *Zusammenfassung*.

F. Kirchner, Die submikroskopische Rauigkeit von Metalloberflächen und ihr Einfluß auf das Elektroneninterferenzbild. Ann. Physik [5] 28 (1937) 21—27. — *Elektronenbeugung*.

L. R. Maxwell, Recent applications of electron diffraction to molecular structure. J. Wash. Acad. Sci. 26 (1936) 475 [Vortragsreferat].

R. J. Moon und W. D. Harkins, An electronic analysis of some surfaces by means of slow electrons. J. phys. Chem. 40 (1936) 941—957, 11 Fig. — *Oberflächenuntersuchung*.



## II. Spezieller Teil.

## 1. Elemente. Legierungen.

A. G. H. Andersen and E. R. Jette, X-ray investigation of the iron-chromium-silicon phase diagram. *Trans. Amer. Soc. for Metals* **24** (1936) 375—419 [zit. nach *Metals and Alloys* **7** (1936) MA 600]. — *Systemsuntersuchung*.

A. Baroni, Ossidabilità e struttura di alcuni nerofumi industriali. *Atti R. Accad. Naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fis. etc.* **23** (1936) 940—942, 1 Fig. — *Röntgenstrahlen zur qual. Untersuchung verwendet*.

M. S. Beletski, Durchleuchten von Drahtbarren mit Röntgenstrahlen. *Light Metals* [russ.: *Legkije Metally*] **5** (1936) Nr. 4, 40—42 [zit. nach *CZ.* **108** (1937) I. 176]. — *Nachweis und Ausmessung von Lunker*.

G. Borrmann, Über die Interferenzen aus Gitterquellen bei Anregung durch Röntgenstrahlen. *Ann. Physik* [5] **27** (1936) 669—693, 14 Fig. — *Aufnahmen an Cu, Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Zn und ZnS*.

W. L. Bragg, Atomic arrangements in alloys. First Rep. Alloy Steels Research Committee (The Iron and Steel Inst.) (1936) 27—37, 2 Fig. — *Allg. Überblick*.

W. F. Brandsma und E. M. H. Lips, Über die Erkennung von Umwandlungen bei Metallen im festen Zustande. *Z. Metallkde.* **28** (1936) 381—382, 5 Fig. — *Debyeaufnahmen von bei versch. Temp. abgeschreckten kaltverformten Al-Stäben*.

W. G. Burgers und F. M. Jacobs, Röntgenographische Spannungsbeobachtungen an Nickel-Eisenblech. *Metallwirtsch.* **15** (1936) 1063—1066, 4 Fig. — *Änderung des Linienabstandes bei elastischer Durchbiegung. Linienverbreiterung beim Auswalzen oder Dehnen des rekrist. Bleches; Rekristallisationsstruktur von gezogenem Ni-Fe-Blech*.

W. G. Burgers and J. J. A. Ploos van Amstel, "Oriented" oxidation of barium. *Physica* **3** (1936) 1057—1063,

6 Fig. — *Aufnahmen an Ba und BaO; Gitterkonstanten*.

W. G. Burgers und J. J. A. Ploos van Amstel, Das Elektronenmikroskop als Hilfsmittel bei metallographischen Untersuchungen. *Philips' Techn. Rundschau* **1** (1936) 313—317, 7 Fig. — *Kristallstruktur von glühenden Metalloberflächen mittelst ausgesandter Elektronen untersucht*.

W. G. Burgers und J. J. A. Ploos van Amstel, Elektronenoptische Beobachtung der Umwandlung von Alpha in Gamma-Eisen. *Philips' Techn. Rundschau* **1** (1936) 324—324, 4 Fig. — *Modifikationsänderung bei etwa 900°*.

W. G. Burgers and J. J. A. Ploos van Amstel, Electronoptical observation of metal surfaces. I. Iron: Formation of the "crystal pattern" on activation. *Physica* **4** (1937) 5—15, 5 Fig. II. Phenomena observed on transition of  $\alpha$  into  $\gamma$  iron. *ib.* **16**—22. — *Oberflächenstruktur*.

W. G. Burgers and J. J. A. Ploos van Amstel, Texture of thinly rolled tungsten foil. *Physica* **3** (1936) 1064 bis 1066, 3 Fig. — *Elektronenbeugung, Gitterkonstanten*.

J. M. Coronas, Clasificación de las fases intermetálicas; *An. Soc. Esp. Física y Química* **34** (1936) 225 (Revista)—240, 9 Fig. — *Überblick*.

C. H. Desch, Alloys of iron and nickel. First Rep. Alloy Steels Research Committee (The Iron and Steel Inst.) (1936) 63—83, 17 Fig. — *Überblick*.

Chr. Finbak, O. Hassel, Layerline and Debye photographs by means of the characteristic X-rays of the crystal itself. *Nature, London* **139** (1937) 194—195, 1 Fig. — *Aufnahmen an Cu und Fe*.

G. I. Finch, The Beilby layer on non-metals. *Nature, London* **138** (1936) 1040. — *Oberflächenuntersuchung*.

H. Fröhlich, A quantum mechanical discussion of the cohesive forces and thermal expansion coefficient of the alkali metals. *Proc. Roy. Soc. London* [A] 158 (1937) 97—110, 2 Fig. — *Theor. Abh.*

E. Gorin, The theoretical constitution of metallic potassium. *Physik. Z. Sowjetunion* 9 (1936) 328—344. — *Theor. Abh.*

N. P. Goss, Small plastic deformations in strip steel, directional properties, caused by these, detected by X-ray diffraction. *Metals and Alloys* 7 (1936) 131 to 134, 9 Fig. — *Materialprüfung.*

H. J. Gough, Innere Kennzeichen der Deformation und des Bruches von Metallen unter statischen und Ermüdungsbeanspruchungen als Ergebnis von Röntgenuntersuchungen. *Ingenieur* [s. Gravenhage] 51 (1936) Nr. 34 Mk. 24 bis 22. Nr. 38. Mk. 23—25 [zit. nach CZ. 108 (1937) I. 290]. — *Materialprüfung.*

F. Grébert, Les rayons X et la sonde à l'arc. *Arts-et-Métiers* 89 (1936) 107—110 [zit. nach *Metals and Alloys* 7 (1936) MA 596]. — *Materialprüfung.*

M. Hara, The existence-range of the  $\beta$  Hume-Rothery phases. *Nature, London* 139 (1937) 195. — *Phasenuntersuchung.*

W. Haucke, Über Gold-Natrium-Legierungen. *Naturwiss.* 25 (1937) 61. — *Gitterkonstanten von  $Au_2Na$ ;  $Cu_2Mg$ -Typ.*

V. Hicks, Industrial applications of X-ray diffraction analysis. *Instruments* 9 (1936) 133—136, 7 Fig. — *Aufnahmen Stahl, org. Fasern und industr. Staub.*

E. R. Jette und F. Foote, The Fe-Cr alloy system. The brittle, nonmagnetic phase. *Metals and Alloys* [8] 7 (1936), 207—210, 1 Fig. — *Systemuntersuchung.*

A. Ievpiš und M. Straumanis, Nachtrag zur Arbeit »Die Gitterkonstanten des reinsten Aluminiums«. *Z. physik. Chem* [B] 34 (1936) 402—403. — *Nachprüfung.*

W. I. Iweronowa und H. S. Schdanow, Röntgenographische Untersuchung der Rekristallisation von Kupfer und  $\alpha$ -Messing. *Metallwirtsch.* 15 (1936) 1086 bis 1088, 3 Fig. — *Röntg. Bestimmung der Kornzahl und linearen Rekristallisationsgeschwindigkeit.*

S. G. Kalaschnikow und I. A. Jakowlew, Beugung langsamer Elektronen an Zinkeinkristallen. *Physik. Z. Sowjetunion* 9 (1936) 13—26, 5 Fig. — *Kohärente Streuung der Elektronen am monokristallinen Zn untersucht.*

A. P. Komar, Polymorphe Umwandlungen in Metallen. [russ.]. 40 S., 6 Fig., Sonderdruck. — *Allg. Abh.*

A. Komar und M. Motschalow, Die Struktur plastisch deformierter Kristalle nach dem Laue-Röntgenogramm. II. Plastisch gedehnte Einkristalle von Magnesium. *J. exp. theor. Physik* 6 (1936) 700—704, 5 Fig. [russ.]. — *Regelmäßige Inhomogenität in der räumlichen Verteilung der gedrehten Teile.*

A. Komar und J. Terminassow, Röntgenographische Untersuchung von Transformatorenstahl. *J. techn. Physik* [russ.: *Shurnal technitscheskoi Fiziki*] 6 (1936) 254—256. [zit. nach CZ. 108 (1937) I. 172]. — *Laueaufnahmen.*

H. Lay, Mikroskopische und röntgenographische Untersuchung der Ausscheidung bei Nickel-Beryllium-Legierungen. *Z. Metallk.* 29 (1937) 32—33, 1 Fig. — *Gitterkonstante.*

Martin, Elastizität und Streckgrenze bei Kurz- und Dauerversuchen im Röntgenbild. *Meßtechnik* 12 (1936) 246. — *Vortragsreferat.*

Praktische Anwendung der röntgenographischen Materialuntersuchung. *V. Techn. Rundschau, Bern* 28 (1936) Nr. 49, 12 Fig. — *Pulveraufnahmen von Zirkonkarbid, »Zirkonkarbid«-Draht, Zirkonmetall, Thoriumoxyd, einer Mischung  $ThO_2 + Th$ , Thorium.*

Z. Nishiyama, On the transformation gamma  $\rightarrow$  alpha of stainless invar caused

by stress, and the mechanism of the transformation. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. 25 (1935) 94—103, 16 Fig. — *Röntg. Methoden verwendet.*

Z. Nishiyama, On the mechanism of transformation of face centered cubic into hexagonal close-packed lattice. Sci. Rep. Tôhoku Imper. Univ. 25 (1935) 79 to 93, 8 Fig. — 70% Cu—30% Ni-Leg. untersucht.

M. Renninger, Verstärkung schwacher und Vortäuschung verbotener Röntgenreflexe durch »Umweganregung«. Naturwiss. 25 (1937) 43. — *Erklärung des verbotenen Reflexes (200) beim Diamanten.*

A. Schulze, Die Allotropie der chemischen Elemente. Chem. Ztg. 61 (1937) 87—88, 1 Fig. — *Überblick.*

S. V., La structure des alliages. Rev. sci. 74 (1936) 759. — Referat über einen Vortrag von W. L. Bragg [J. Roy. Aeronautical Soc. June 1936].

B. Vonnegut and B. Warren, The structure of crystalline bromine. Physic. Rev. 50 (1936) 872 [Vortragsreferat]. — *Vollständige Strukturbestimmung.*

B. Vonnegut and B. E. Warren, The structure of crystalline bromine. J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 2459—2461, 2 Fig. — *Vollständige Strukturbestimmung bei etwa -150°; Isomorphie mit I<sub>2</sub>.*

V. Werzner, Eine neue Methode zur Aufnahme von Elektronogrammen bei gleichzeitiger Durchstrahlung zweier Proben. Physik. Z. Sowjetunion 9 (1936) 549—550, 1 Fig. — *Aufnahmen von Se und Te.*

M. Widemann, Zerstörungsfreie Prüfung schwermetallischer Werkstücke mit ultrakurzwelliger Röntgenstrahlung. Z. Ver. dtsh. Ing. 80 (1936) 741—745, 7 Fig. — *Reihenprüfung von Schwermetallstücken.*

M. Widemann, Zerstörungsfreie Prüfung von Flußeisen-Schweißnähten mittelst Gammastrahlung. Autogene Metallbearbeitung 29 (1936) 196—199 [zit.

nach Metals and Alloys 7 (1936) MA 540]. — *Materialprüfung.*

□ A. H. Wilson, The theory of metals: based on an essay awarded the Adams Prize in the University of Cambridge, 1931—1932. Demy 8 vo. Pp. viii + 272. Cambridge: At the University Press, 1936. 18 s. net.

E. Zintl und A. Harder, Zur Stöchiometrie binärer Natriumverbindungen. Z. physik. Chem. [B] 84 (1936) 238—254, 5 Fig. — *Strukturbestimmung von Na<sub>15</sub>Pb<sub>4</sub>.*

E. Zintl und O. Treusch, Röntgenanalyse der Galliumbronzen. Z. physik. Chem. [B] 84 (1936) 225—237, 4 Fig. — *Vollkommene Strukturbestimmung von CuGa<sub>2</sub>; Untersuchung der δ-, μ-Phase.*

**2. Hydride. Boride. Karbide. Silizide. Nitride. Arsenide. Antimonide. Wismutide.**

S. H. Bauer and L. Pauling, The structure of the pentaborane B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>. J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 2403—2407, 5 Fig. — *Vollständige Strukturbestimmung mittelst Elektronenbeugung.*

M. J. Buerger, A common orientation and a classification for crystals based upon a marcasite-like packing. Amer. Mineralogist 22 (1937) 48—56, 1 Fig. — *Allg. Abh.*

Fallot et R. Hocart, Structure et propriétés magnétiques du borure de manganèse MnB. Bull. Soc. Franç. Physique No. 397 (1937) 10 S. — *Vollständige Strukturbestimmung.*

Praktische Anwendung der röntgenographischen Materialuntersuchung. V. Techn. Rundschau, Bern 28 (1936) Nr. 49, 12 Fig. — *Pulveraufnahmen von Zirkonkarbid, »Zirkonkarbid«-Draht, Zirkonmetall, Thoriumoxyd, einer Mischung ThO<sub>2</sub> + Th, Thorium.*

C. D. West, The structure of silver azide AgN<sub>3</sub>. Z. Kristallogr. 95 (1936) 421—425, 1 Fig. — *Vollst. Strukturbestimmung.*



## 3. Oxyde. Hydroxyde.

C. A. Beevers and S. Brohult, The formula of " $\beta$  alumina",  $Na_2O$ , 11  $Al_2O_3$ . Z. Kristallogr. **95** (1936) 472—474. — *Gitterkonstanten*.

H. H. Blau, A. Silverman and V. Hicks, Opal glass. I. Silicon, calcium, sodium, oxygen, fluorine series. IX Congr. intern. quim. pura aplicada, Madrid **3** (1934) 507—534. — *Nachweis der opaleszierenden Kristallite*.

H. H. Blau, A. Silverman and V. Hicks, Opal glass. II. Silicon, calcium, sodium, aluminium, oxygen, and fluorine series. J. Amer. ceram. Soc. **19** (1936) 63—66, 1 Fig. — *Einfluss von  $Al_2O_3$  auf Kristallisation röntg. untersucht*.

G. Borrmann, Über die Interferenzen aus Gitterquellen bei Anregung durch Röntgenstrahlen. Ann. Physik [5] **27** (1936) 669—693, 14 Fig. — *Aufnahmen an Cu,  $Fe_3O_4$ , Zn und ZnS*.

M. J. Buerger, The symmetry and crystal structure of manganite,  $Mn(OH)O$ . Z. Kristallogr. **95** (1936) 163—174, 6 Fig. — *Vollst. Best.*

M. J. Buerger, A common orientation and a classification for crystals based upon a marcasite-like packing. Amer. Mineralogist **22** (1937) 48—56, 1 Fig. — *Allg. Abh.*

K. Chudoba und M. v. Stackelberg, Bemerkungen zur Dichte des Edelsteinminerals Zirkon. Deutsche Goldschmiede-Ztg. Nr. 47, 21. Nov. 1936, 3 Fig. — *Laueaufnahmen*.

K. Chudoba und M. v. Stackelberg, Dichte und Struktur des Zirkons. Z. Kristallogr. **95** (1936) 230—246, 12 Fig. —  *$\sin^2\theta$ -Werte*.

W. Feitknecht und W. Bédert, Autooxydation laminardisperser Kobaltverbindungen. Verh. Schweiz. Natf. Ges., Solothurn 1936, 282—283. — *Debye-Scherrer-Diagramm von blauem Kobalthydroxyd verwertet (Schichtgitter)*.

R. Fricke und Mitarbeiter, 12. Mitteilung über Struktur, Wärmeinhalt und sonstige Eigenschaften aktiver Stoffe [Über Struktur und Wärmeinhalt verschiedener dargestellter  $\gamma$ -Eisen (III)-Oxyde, sowie über die Bildungswärme des Lepidokrodit ( $\gamma$ - $FeOOH$ )]. Z. Elektrochem. **43** (1937) 52—65. — *Untersuchung über Gitterdehnung und Teilchengröße*.

□ R. Fricke und G. Hüttig, Hydroxyde und Oxydhydrate (Bd. IX d. Hdb. allg. Chem.), XX, 641 S., 115 Abb., 1 Taf. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig. 1936. Preis: RM. 60.—. — *Röntgenographie der Hydroxyde und Oxydhydrate behandelt*.

J. Garrido, Sur la brucite fibreuse. Z. Kristallogr. **95** (1936) 189—194, 5 Fig. — *Gitterkonstanten*.

M. S. Goldtaub, Quelques observations sur la boehmite. Bull. Soc. Fr. Min. **59** (1936) 348—350, 2 Fig. — *Pulveraufnahmen von Lepidokrokit und Boehmit*.

R. Graham and R. Hay, Petrographic methods in slag examination. J. Roy. Techn. Coll. Glasgow **3** (1934) 241 to 243. — *Pulveraufnahmen an  $FeO$  und  $MnO$* .

V. Hicks, X-ray studies of crystalline substances in glasses. J. Amer. ceram. Soc. **19** (1936) 148—152, 3 Fig. — *Netzebenenperioden von Rubinglas, Mischkristallen,  $\alpha$ -CdS, CdSe, NaF,  $CaF_2$ , Tiefcristobalit, Tiefquarz, lange (1 bzw. 30 h) erhitztem Glas, Tridymit, Glas mit  $Al_2O_3$ -Zuschuß*.

V. Hicks, X-ray studies of dusts. Industrial Medicine **5** (1936) 173—174. — *Nachweis von Quarz in Staub und Lungengewebe*.

I. Iitaka, Sh. Miyake, T. Iimori, Examination of passive iron by electron diffraction. Nature, London **189** (1937) 156. — *Gitterkonstanten von  $Fe_3O_4$  und  $\gamma$ - $Fe_2O_3$* .

M. Kołaczowska, La cellule fondamentale du quartz et de la calcédoine. C. R. Séances Soc. Scs. Lettres Varsovie,



Cl. III, 29 (1936) 22—23 [poln. mit franz. Résumé]. — *Unterschiede im Zellvolumen.*

A. Krause, Katalytische  $H_2O_2$ -Zersetzung und die »aktiven Stellen« der Zwischenzustände, die bei der Entwässerung natürlicher und künstlicher Eisen (III)-hydroxyde auftreten. Die Krystallisation des  $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ . Amorphe und krystallisierte Oxydhydrate und Oxyde (XXIX. Mitteil.; mitbearbeitet von H. Krach). Ber. dtsch. chem. Ges. 69 (1936) 2708—2719, 3 Fig. — *Debyeaufnahmen an Goethit.*

Praktische Anwendung der röntgenographischen Materialuntersuchung. V. Techn. Rundschau, Bern 28 (1936) Nr. 49, 12 Fig. — *Pulveraufnahmen von Zirkonkarbid, »Zirkonkarbid«-Draht, Zirkonmetall, Thoriumoxyd, einer Mischung  $ThO_2 + Th$ , Thorium.*

W. Nowacki, Gewundene Quarze. Schweiz. Min. Petr. Mitt. 16 (1936) 408 bis 409 [Vortragsreferat]. — *Pulver-, Laue-, Rückstrahl- und Drehkristallaufnahmen.*

B. Ruhemann, Röntgenuntersuchungen an Manganoxyd. Physik. Z. Sowjetunion, Sondernummer Juni 1936, 91 bis 106, 7 Fig. — *Gitterkonstanten bei Temperaturen zwischen 77° abs. und Zimmertemperatur.*

H. E. Schwiete und H. zur Straßen, Über die Eigenschaften magnesiareicher Zemente (Fortsetzung). Zement 25 (1936) 861—865, 3 Fig. — *Debyeogramme von 4  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + 1 MgO$ , 4  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + 3 MgO$ , 4  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$  und  $MgO$ .*

W. S. Wesselowski, Zur Lehre von der dispersen Struktur. III. Über die Strukturen höherer Ordnung von Kieselsäuredispersoiden. J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 7 (1936) 911—917. [zit. nach CZ. 108 (1937) I. 45]. — *Systematik der dispersen Strukturen.*

#### 4. Sulfide. Sulfosalze. Selenide. Telluride.

G. Borrmann, Über die Interferenzen aus Gitterquellen bei Anregung durch Röntgenstrahlen. Ann. Physik [5] 27 (1936) 669—693, 14 Fig. — *Aufnahmen an  $Cu$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Zn$  und  $ZnS$ .*

M. J. Buerger, The valences of iron in pyrite and marcasite. Amer. Mineralogist 21 (1936) No. 12, Part 2, [3] [Vortragsreferat]. — *Neubestimmung der Parameter in Markasit.*

M. J. Buerger, A common orientation and a classification for crystals based upon a marcasite-like packing. Amer. Mineralogist 22 (1937) 48—56, 1 Fig. — *Allg. Abh.*

N. W. Buerger, The unit cell and space group of sternbergite,  $AgFe_2S_3$ . Amer. Mineralogist 21 (1936) No. 12, Part 2, [11]—[12] [Vortragsreferat]. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe.*

V. Hicks, X-ray studies of crystalline substances in glasses. J. Amer. ceram. Soc. 19 (1936) 148—152, 3 Fig. — *Netzebenenperioden von Rubinglas, Mischkristallen,  $\alpha\text{-CdS}$ ,  $CdSe$ ,  $NaF$ ,  $CaF_2$ , Tiefcrystalit, Tiefquarz, lange (1 bzw. 30 h) erhitztem Glas, Tridymit, Glas mit  $Al_2O_3$ -Zuschuß.*

G. Tunell and C. J. Ksanda, The crystal structure of krennerite. Amer. Mineralogist 21 (1936) No. 12, Part 2, [2] [Vortragsreferat]. — *Vollst. Strukturbestimmung von  $AuTe_2$ .*

G. Tunell and C. J. Ksanda, The crystal structure of krennerite. J. Wash. Acad. Sci. 26 (1936) 507—509. — *Vollst. Strukturbestimmung von  $CuTe_2$ .*

G. Tunell and C. J. Ksanda, The strange morphology of calaverite in relation to its internal properties. J. Wash. Acad. Sci. 26 (1936) 509—528. — *Beziehung Struktur — Morphologie.*

#### 5. Halogenide.

H. H. Blau, A. Silverman and V. Hicks, Opal glass. II. Silicon, calcium,

sodium, aluminium, oxygen, and fluorine series. J. amer. ceram. Soc. **19** (1936) 63—66, 1 Fig. — *Einfluß von  $Al_2O_3$  auf Kristallisation röntg. untersucht.*

H. Brasseur et A. de Rassenfosse, Sur la structure du groupe  $CdCl_4^{2-}$ . Z. Kristallogr. **95** (1936) 474—475. — *Gitterkonstanten von  $BaCdCl_4 \cdot 4 H_2O$ .*

M. J. Buerger, A common orientation and a classification for crystals based upon a marcasite-like packing. Amer. Mineralogist **22** (1937) 48—56, 1 Fig. — *Allg. Abh.*

H. Clausen, Pulver- und Drehphotogramme von Chiolith. Z. Kristallogr. **95** (1936) 394—403. — *Gitterkonstanten; Raumgruppendifkussion.*

E. G. Cox and K. C. Webster, The stereochemistry of quadricovalent atoms: Tervalent gold. J. chem. Soc. London **1936**, 1635—1637, 1 Fig. — *Strukturbestimmung von  $KAuBr_4 \cdot 2 H_2O$ ; Gitterkonstanten und Raumgruppe von  $KAuCl_4$ .*

O. R. Foz, Determinación fotométrica de la intensidad de los rayos X difractados por el cloruro sodico. An. Soc. Esp. Física y Química **34** (1936) 748—765, 12 Fig. — *Atomformfaktoren.*

F. Halla und H. Nowotny, Anormale Röntgenogramme des Flußspats. Z. Kristallogr. **95** (1936) 470. — *Linienaufspaltung.*

O. Hannebohn und W. Klemm, Fluoride von Gallium, Indium und Thallium. Z. anorg. allg. Chem. **229** (1936) 337—351, 5 Fig. — *Debyeogramme von  $GaF_3$  aus Oxyd, aus Komplexsalz,  $InF_3$  und  $InF_2$ .*

V. Hicks, X-ray studies of crystalline substances in glasses. J. Amer. ceram. Soc. **19** (1936) 148—152, 3 Fig. — *Netzebenenperioden von Rubinglas, Mischkristallen,  $\alpha$ -CdS, CdSe, NaF,  $CaF_2$ , Tiefcrystalalit, Tiefquarz, lange (1 bzw. 30 h) erhitztem Glas, Tridymit, Glas mit  $Al_2O_3$ -Zuschuß.*

A. P. Komar, The structure of plastically deformed crystals according to

Laue patterns. I. Physik. Z. Sowjetunion **9** (1936) 413—432, 7 Fig.; II. ~ und M. Mochalow ib. 613—617, 6 Fig. — *Laueaufnahmen.*

M. A. Siberstein, Étude sur le bromure double de cuivre et d'ammonium. Bull. Soc. Frç. Min. **59** (1936) 329—337, 5 Fig. — *Vollst. Strukturbestimmung von  $CuBr_2 \cdot 2 NH_4Cl \cdot 2 H_2O$ .*

## 6. Borate.

## 7. Karbonate.

F. A. Bannister, Report on some crystalline components of the Weddell Sea deposits. Discovery Reports **13** (1936) 60—66 [zit. nach Amer. Mineralogist **22** (1937) 71]. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von  $Ca C_2O_4 \cdot 3 H_2O$  (?)*.

J. Dhar, The crystal structure of potassium bicarbonate,  $KHCO_3$ . Current Science **4** (1936) 867. — *Raumgruppe; Lage der  $CO_3$ -Gruppen diskutiert.*

M. Fenoglio, Ricerche sull'idromagnesite. Period. Miner. **7** (1936—XV) 257—284, 6 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe.*

M. Fenoglio, Ricerche sui carbonati naturali neutri e basici di magnesio idrati. Atti R. Accad. Naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fis. etc. [6] **24** (1936) 219—222. — *Gitterkonstanten von  $MgCO_3 \cdot 3 H_2O$ ,  $MgCO_3 \cdot 5 H_2O$ ,  $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3 H_2O$ ,  $4 MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4 H_2O$ .*

L. Hackspill, Sur la décomposition thermiques des carbonates de calcium. C. R. Acad. Sci. Paris **203** (1936) 1261 à 1263, 1 Fig. — *Röntg. Identitätsnachweis mit Calcit.*

J. P. Harper, Crystal structure of sodium carbonate monohydrate,  $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ . Z. Kristallogr. **95** (1936) 265—273, 1 Fig. — *Vollst. Strukturbestimmung.*

F. H. Norton, Accelerated weathering of feldspars. Amer. Mineralogist **22** (1937) 1—14, 6 Fig. — *Debyeaufnahmen von Anorthit, Prophyllit, Calcit und Albit.*

B. Y. Oke, Lattice-theory of alkaline earth carbonates. Part I. Lattice-energy of crystals of aragonite type and their thermo-chemical applications. *Proc. Indian Acad. Sci. [A]* **4** (1936) 1—10. — *Theor. Abh.*

### 8. Nitrate.

M. van Driel und H. J. Verweel, Über die Struktur der Tripelnitrite. *Z. Kristallogr.* **95** (1936) 308—314, 1 Fig. — *Vollst. Bestimmung.*

J. A. A. Ketelaar, Die Kristallstruktur des Silbernitrits. *Z. Kristallogr.* **95** (1936) 383—393, 2 Fig. — *Vollst. Strukturbestimmung.*

### 9. Phosphate.

H. H. Franck, M. A. Bredig und R. Frank, Untersuchungen über Kalk-Alkaliphosphate. I. Ein Beitrag zur Kenntnis des Rhenaniaphosphates. *Z. anorg. allg. Chem.* **230** (1936) 1—27, 8 Fig. — *Pulveraufnahmen von  $K_2SO_4$ ,  $CaNaPO_4$ , Rhenaniaphosphat (hochprozentig), Carbonat-Natrium-Rhenanit, Sili-kokarnotit, 5 CaO.  $P_2O_5 \cdot SiO_2$ , Carbonat-Natrium-Apatit, Hydroxylapatit  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ .*

H. Strunz, Anwendung der winkeltreuen Dreiecksprojektion. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* **16** (1936) 328—334, 5 Fig. — *Morphologisch-struktureller Vergleich von Epidot-Zoisit, Epidot-Ardennit und Wagnit-Libethenit.*

J. Thewlis, The structure of tooth enamel. *Brit. J. Radiol. [N. S.]* **9** (1936) 300—311, 11 Fig. — *Untersuchung der Orientierung der Apatitkristallite.*

### 10. Arsenate. Antimonate. Wismutate.

### 11. Chromate.

### 12. Molybdate. Wolframate.

### 13. Sulfate. Sulfite. Thionate.

G. L. Clark, J. N. Mrgudich und N. C. Schieltz, Die basischen Sulfate des Bleis. *Z. anorg. allg. Chem.* **229** (1936)

401—409, 1 Fig. — *Netzebenenperioden von 4  $PbO \cdot PbSO_4$ , 3  $PbO \cdot PbSO_4$ , 2  $PbO \cdot PbSO_4$ .*

K. S. Krishnan and A. Mookherji, The magnetic anisotropy of copper sulphate pentahydrate,  $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ , in relation to its crystal structure. Part I. *Physic. Rev.* **50** (1936) 860—863, 1 Fig. — *Phys. Abh.*

### 14. Selenate. Tellurate.

### 15. Manganate. Rhenate.

### 16. Chlorate.

### 17. Bromate. Jodate.

S. H. Yü and C. A. Beevers, The crystal structure of zinc bromate hexahydrate. *Z. Kristallogr.* **95** (1936) 426 bis 434, 5 Fig. — *Vollst. Strukturbestimmung von  $Zn(BrO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .*

### 18. Osmiamate. Platinat.

### 19. Aluminate. Silikate. Titanate.

#### Germanate. Zirkonate.

M. Barnick, Strukturuntersuchung des natürlichen Wollastonits. *Diss. Univ. Berlin* 1936, 45 S., 14 Fig. — *Vollst. Strukturbestimmung.*

H. Berman and F. A. Gonyer, The structural lattice and classification of bustamite. *Amer. Mineralogist* **21** (1936) No. 12, Part 2, [10]—[11] [Vortragsreferat]. — *Gitterkonstanten von  $CaMnSi_2O_6$ .*

H. H. Blau, A. Silverman and V. Hicks, Opal glass. I. Silicon, calcium, sodium, oxygen, fluorine series. IX. Congr. intern. quim. pura aplicada, Madrid **3** (1934) 507—534. — *Nachweis der opaleszierenden Kristallite.*

W. Büsse und A. Eitel, Die Struktur des Pentacalciumaluminats. *Z. Kristallogr.* **95** (1936) 175—188, 5 Fig. — *Vollst. Strukturbestimmung.*

S. Caillère, Contribution à l'étude des minéraux des serpentines. *Bull. Soc. Frç. Min.* **59** (1936) 163—326, 7 Fig. — *Netzebenenperioden verschiedener Serpentine.*



W. Eitel, Reaktionen im festen Zustand. 4. Die Reaktionen im festen Zustand in der Silicatindustrie. *Angew. Chem.* **49** (1936) 895—901. — *Allg. Überblick.*

J. W. Gruner, Some notes on the structure of stilpnomelane. *Amer. Mineralogist* **21** (1936) No. 12, Part 2, [4] [Vortragsreferat]. — *Gitterkonstanten.*

St. B. Hendricks, Concerning the crystal structure of kaolinite,  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ , and the composition of anauxite. *Z. Kristallogr.* **95** (1936) 247 bis 252, 2 Fig. — *Gitterkonstanten; Isomorphie mit Anauxit.*

V. Hicks, X-ray studies of crystalline substances in glasses. *J. Amer. ceram. Soc.* **19** (1936) 148—152, 3 Fig. — *Netzebenenperioden von Rubinglas, Mischkristallen,  $\alpha$ -CdS, CdSe, NaF,  $CaF_2$ , Tiefkristallit, Tiefquarz, lange (1 bzw. 30 h) erhitztem Glas, Tridymit, Glas mit  $Al_2O_3$ -Zusatz.*

U. Hofmann und W. Bilke, Über die innerkristalline Quellung und das Basenaustauschvermögen des Montmorillonits. *Kolloid-Z.* **77** (1936) 238—251, 5 Fig. — *Debyeaufnahmen der innerkrist. Quellung.*

T. Ito und H. Inuzuka, A microphotometric study of X-ray powder diagrams of certain feldspars. *Z. Kristallogr.* **95** (1936) 404—407, 11 Fig. — *Pulveraufnahmen; polysynthetische Zwillingsbildung untersucht.*

H. Longchambon, Sur les caractéristiques des palygorskites. *C. R. Acad. Sci. Paris* **204** (1937) 55—58. — *Netzebenenperioden.*

F. H. Norton, Accelerated weathering of feldspars. *Amer. Mineralogist* **22** (1937) 1—14, 6 Fig. — *Debyeaufnahmen von Anorthit, Prophylit, Calcit und Albit.*

H. Strunz, Anwendung der winkeltreuen Dreiecksprojektion. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* **16** (1936) 328—334, 5 Fig. — *Morphologisch-struktureller Vergleich von Epidot-Zoisit, Epidot-Ardennit und Wagerit-Libethenit.*

N. Valenkov and E. Poray-Koshitz, X-ray investigation of the glassy state. *Z. Kristallogr.* **95** (1936) 195—228, 19 Fig. — *Debye-Scherrer-Aufnahmen.*

## 20. Vanadate. Niobate. Tantalate. Verbindungen seltener Erden.

W. F. de Jong and J. J. de Lange, X-ray study of pucherite. *Amer. Mineralogist* **21** (1936) 809. — *Gitterkonstanten von  $BiVO_4$ .*

## 21. Komplexverbindungen.

H. J. Backer, Planradiaire Verbindungen. *Chem. Weekblad, No.* 1688 (1936) 67—71, 10 Fig. — *Über die Struktur von  $C(CH_2OC_6H_5)_4$ .*

E. G. Cox, A. J. Shorter, W. Wardlaw, Stereochemistry of bivalent tin and lead. *Nature, London* **139** (1937) 71—72. — *Gitterkonstanten von  $R_2[SnX_4]2H_2O$  ( $R = K$  oder  $NH_4$ ,  $X = Cl$  oder  $Br$ ),  $PbCl_2 \cdot 2CS(NH_2)_2$ , Kaliumbleioxalat, Bleisalicylat, Bleidibenzoylazon; Raumgruppe von  $PbCl_2 \cdot 2CS(NH_2)_2$  und Bleidibenzoylazon.*

## 22. Organische Verbindungen.

W. T. Astbury, Recent advances in the X-ray study of protein fibres. *J. Text. Inst.* **27** (1936) P 282—297, 5 Fig. — *Aufnahmen an Keratin; allg. Überblick.*

G. Centola, Struttura dell'acetilcellulosa solubile in acetone o "cellite". *Atti Reale Accad. Naz. Lincei, Rendic., Cl. Sci. fisiche etc.* [6] **23** (1936) 788 bis 793, 2 Fig. —  *$\sin^2\theta$ -Werte von Cellulose, Triacetylcellulose und "cellite".*

G. L. Clark and J. A. Schaad, X-ray diffraction studies of tendon and intestinal wall collagen. *Radiology* **27** (1936) 339—356, 25 Fig. — *Gitterkonstanten von Natriumhydroxyd-kollagen; Netzebenenperioden von Kollagen div. Behandlungsart.*

G. L. Clark and P. W. Leppla, X-ray diffraction studies of built up films. *J. Amer. chem. Soc.* **58** (1936)



2199—2204, 2 Fig. — *Gitterkonstanten* (Stearinsäure usw.).

E. G. Cox, T. H. Goodwin and A. I. Wagstaff, The structure of isatin-I. Proc. Roy. Soc. London [A] 157 (1936) 399—411, 2 Fig. — *Molekülanordnung bestimmt*.

E. Dammann, F. E. M. Lange, M. A. Bredig und F. F. Nord, Untersuchung des enzymatischen Abbaus von Polyvinylalkohol. Biochem. Z. 288 (1936) 421. — *Pulverdiagramme zwecks Aussagen über die Moleküllänge*.

G. Giacomello und O. Kratky, Röntgenographische Studien an Cholesterinsäureäthylestern. Z. Kristallogr. 95 (1936) 459—464, 4 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe, Molekülanordnung diskutiert*.

V. Hicks, Industrial applications of X-ray diffraction analysis. Instruments 9 (1936) 133—136, 7 Fig. — *Aufnahmen Stahl, org. Fasern und industr. Staub*.

K. Hutino und I. Sakurada, X-ray study of the water-cellulose compound. II. Bull. Inst. phys. chem. Res., Tokyo 15 (1936) 1117—1124, 7 Fig. — *Gitterkonstanten von verschiedenen Zwischenprodukten*. — X-ray study of decomposition products of cellulose-complexes and regenerated celluloses. ib. 1122—1126, 7 Fig. — *Gitterkonstanten*. — Difference of water-cellulose from natriumcellulose III' and natriumcellulose IV. ib. 1127 to 1134, 7 Fig. — *Röntgenographische Merkmale*.

K. Hutino, Y. Matsushita und I. Sakurada, Formation of water-cellulose compound by decomposition of potassium and lithium cellulose by water. Bull. Inst. phys. chem. Res., Tokyo 15 (1936) 960—966, 5 Fig. — *Identitätsnachweis mit röntg. Methode*.

J. Iball, The crystal structure of condensed ring compounds, V: Three isomeric dibenzcarbazoles. Z. Kristallogr. 95 (1936) 282—295, 7 Fig. — *Strukturbestimmung von 3:4:5:6-, 1:2:7:8- und 1:2:5:6-Dibenzcarbazol*.

M. Iguchi und F. Schoßberger, Röntgenographische Untersuchungen an gedrehten vulkanisiertem Kautschuk. Kautschuk 12 (1936) 193—195 [zit. nach CZ. 108 (1937) I. 242]. — *Ungleichmäßiger Intensitätsabfall des Röntgenringes*.

A. Kitaygorodsky, Beitrag zur Struktur der Aminoessigsäure. Acta physicochim. URSS 5 (1936) 749—755, 4 Fig. — *Vollst. Strukturbestimmung*.

F. Klötzer, Röntgenographische Untersuchungen an Additionsverbindungen des Cholesterins. Z. Kristallogr. 95 (1936) 338—367, 17 Fig. — *Krist. Daten dreier verschiedener Formen; Anordnung und Ausdehnung der Moleküle diskutiert*.

O. Kratky und G. Giacomello, Der Kristallbau der Paraffincarbon-Choleinsäuren. Monatsh. Chem. Wien 69 (1936) 427—436, 3 Fig. — *Vergleich der chemischen und röntgenographischen Resultate*.

A. Łaszkiewicz, Kristallographie und Struktur des Hexametylen-tetraminsalicylats. C. R. Séances Soc. Scs. Lettres Varsovie, Cl. III, 28 (1935) 20 bis 21. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe*.

R. P. Lindstead und J. M. Robertson, The stereochemistry of metallic phthalocyanines. J. chem. Soc. London 1936, 1736—1738. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe, molekulare Symmetrie der entsprechenden Be-, Mn-, Fe-, Co-Verbindungen*.

Th. Malkin und M. Riad el Shurbagy, An X-ray and thermal examination of the glycerides. Part II. The  $\alpha$ -monoglycerides. J. chem. Soc. London 1936, 1628—1634, 9 Fig. — *Netzebenenperioden*.

Ch. Matano und M. Nakamoto, Über die Festigkeit regenerierter Seidenfasern und ihre Röntgenstrahlendiagramme. J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39 (1936) 494 B—497 B [zit. nach CZ. 108 (1937) I. 468]. — *Aufnahmen von Fibroinsol*.

Y. Matsushita, K. Hutino und I. Sakurada, Comparison of the reactions of alkali upon watercellulose and cellulose-hydrate. *Bull. Inst. phys. chem. Res., Tokyo* **15** (1936) 1135—1141, 9 Fig. — *Gitterkonstanten und deren Änderung*.

J. Palacios y O. R. Foz, Complemento a la comunicacion titulada "constitución molecular de la quinhidrona". *An. Soc. Esp. Física y Química* **34** (1936) 779—781. — *Berichtigung*.

L. W. Pickett, An X-ray study of substituted biphenyls. *J. Amer. chem. Soc.* **58** (1936) 2299—2303, 1 Fig. — *Gitterkonstanten von racem. 3,3'-Diaminodimesitylen, + Raumgruppe von Bimesitylen, 1—3,3'-Diaminodimesitylen, Hexachlorobiphenyl, 2,2'-Diphenylsäure, + Molekulanordnung von Quaterphenyl*.

J. Pirsch, Isomorphie und ihre Abhängigkeit vom Raumbau organischer Verbindungen. *Ber. dtsch. chem. Ges.* **69** (1936) 1323—1330. — *Allg. Überblick*.

J. M. Robertson und I. Woodward, The structure of the carboxyl group. A quantitative investigation of oxalic acid dihydrate by Fourier synthesis from the X-ray crystal data. *J. chem. Soc. London* **1936**, 1817—1824, 2 Fig. — *Vollst. Strukturbestimmung*.

I. Sakurada and K. Hutino, X-ray studies on water-cellulose compound. *I. Bull. Inst. phys. chem. Res., Tokyo*, **15** (1936) 960—966, 5 Fig. — *Gitterkonstanten und deren Änderung durch Entwässerung*. — Enlargement of crystal lattice of cellulose hydrate through adsorption of water. *ib.* 973—980, 9 Fig. — *Gitterkonstanten und deren Vergrößerung*. — Influence of micell-surface reaction upon the lattice structure of micellinside. *I. ib.* 1142—1147, 6 Fig. — *Mizelleneinfluß*.

I. Sakurada and K. Hutino, Über die intramizallare Quellung der Zellulose durch Wasser. *Kolloid-Z.* **77** (1936) 346 bis 351, 9 Fig. — *Gitterkonstanten und deren Veränderung durch Quellung*.

R. Schoppe, Streuung von Röntgenstrahlen an Halogenbenzolen. *Z. physik. Chem. [B]* **35** (1936) 461—470, 12 Fig. — *Bestimmung innermolekularer Abstände*.

I. Sedletzky, The theory of crystallisation of humic acid and the structure of free carbon. *Trav. Inst. Lomonosoff Acad. Sci. URSS* **8** (1936) 61—70 [russ., mit engl. Zus.]. — *Über die Strukturen von Lignin und Huminsäure*.

J. Sedletzky und B. Brunowsky, Über den Aufbau der Huminsäure und ihre strukturelle Beziehung zum Lignin und den Kohlen. *Trav. Inst. Lomonosoff Acad. Sci. URSS* **8** (1936) 51—60, 2 Fig. [russ., mit deutscher Zus.]. — *Kristallitgrößenbestimmung und Vergleichsaufnahmen*.

D. A. Wilson, The hydroxyl bond in *n*-aliphatic alcohols. *Nature, London* **137** (1936) 617—618. — *Replik*.

## 23. Biologisch wichtige Substanzen.

G. L. Clark, A 1936 survey of the biological effects of X-radiation. *Radio-logy* **26** (1936) 295—312. — *Zellstudien*.

I. Sakurada, T. Kitano und Y. Matsushita, Zur Kolloidchemie der Reisstärke und der Reiskochung, VI., VII. und VIII. *Mitt. Bull. Inst. phys. chem. Res., Tokyo* **15** (1936) 786—799, 29 Fig. — *Röntg. Vergleich der verschiedenen Reisstärken*.

W. I. Schmidt, Über die Kristallorientierung im Zahnschmelz (Zur vorstehenden Mitteilung). — *Naturwiss.* **25** (1937) 43. — *Replik auf die Arbeit von J. Thewlis*.

J. Thewlis, The structure of tooth enamel. *Brit. J. Radiol. [N. S.]* **9** (1936) 300—311, 11 Fig. — *Untersuchung der Orientierung der Apatitkristallite*.

J. Thewlis, Über die Kristallorientierung im Zahnschmelz. *Naturwiss.* **25** (1937) 42—43, 2 Fig. — *Aufnahmen von einfacher und doppelter Faserstruktur an menschlichem Zahnschmelz*.

W. Wergen, Über das Wachstum pflanzlicher Zellwände. *Angew. Chem.* **49** (1936) 843—845, 6 Fig. — *Röntgen-diagramm von Baumwollhaaren und der Epidermis einer jungen Avena-Ko-leoptile.*

#### 24. Technische Substanzen.

Ch. Courtot, *Revue de chimie des colorants.* *Rev. gén. Sci.* **47** (1936) 608 à 619, 4 Fig. — *Röntg. Methoden besprochen.*

C. S. Fuller, Gutta-percha effect of vulcanization on its X-ray diagram. *Bell Telephone Laboratories, monograph B—946.* New York, Bell Laboratories. 1936. [zit. nach *J. Franklin Inst.* Dec. 1936, p. 765].

#### 25. Gemenge verschiedener Stoffarten.

V. Hicks, Industrial applications of X-ray diffraction analysis. *Instruments;* **9** (1936) 133—136, 7 Fig. — *Aufnahmen Stahl, org. Fasern und industr. Staub.*

V. Hicks, X-ray studies of dusts. *Industrial Medicine* **5** (1936) 173—174. — *Nachweis von Quarz in Staub und Lungengewebe.*

L. Jesser, Die Zementhärtung, ein elektrostatisches Phänomen, IV. *Zement* **25** (1936) 899—904, 3 Fig. — *Beziehung zur Kristallstruktur.*

S. Kondo und T. Yamauchi, Eine Untersuchung von japanischen Portlandzementklinkern im Röntgenlicht. *I. Dainippon Yogyo Kyokwai Zasshi [J. Japan. ceram. Ass.]* **44** (1936) 638—645. [zit. nach *CZ.* **107** (1936) II. 4246]. — *Debye-Scherrer-Aufnahmen.*

C. E. Marshall, Die chemische Konstitution in Beziehung zu den physikalischen Eigenschaften der Tone. *Trans. ceram. Soc.* **35** (1936) 401 [zit. nach *CZ.* **108** (1937) I. 688]. — *Übersicht.*

Praktische Anwendung der röntgenographischen Materialuntersuchung. *V. Techn. Rundschau, Bern* **28** (1936) Nr. 49, 12 Fig. — *Pulveraufnahmen von Zirkonkarbid, »Zirkonkarbid«-Draht, Zirkonmetall, Thoriumoxyd, einer Mischung  $ThO_2 + Th$ , Thorium.*

H. E. Schwiete und H. zur Strassen, Über die Eigenschaften magnesiareicher Zemente (Fortsetzung). *Zement* **25** (1936) 861—865, 3 Fig. — *Debye-gramme von  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + 1MgO$ ,  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + 3MgO$ ,  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$  und  $MgO$ .*

# Ein Beitrag zur Morphologie des Axinites.

Von Haymo Heritsch in Graz.

## I. Die Vizinalität an den Flächen des Axinites.

Im folgenden sind die Vizinalitätserscheinungen an den Flächen des Axinites beschrieben. Die Hauptmenge des Materiales, das mir bei dieser Untersuchung zur Verfügung stand, stammt aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Graz und aus dem Steirischen Landesmuseum in Graz. Den Vorständen der beiden genannten Sammlungen, Prof. F. Angel und Dr. W. Teppner, möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen, sowie auch Herrn Hofrat Michl für die Überlassung zweier Kristalle vom Berge Avala (Serbien) aus dem Naturhistorischen Museum in Wien. Ebenso danke ich Herrn Dr. H. Meixner dafür, daß er mir aus seiner reichen Privatsammlung einige Stufen zur Bearbeitung überließ. Auf diese Weise standen mir Axinite von folgenden Fundorten zur Verfügung: Bourg d'Oisans, Scopi, Striegau, Aarvold, Kongsberg, Piemont, Andreasberg, Thum, Lieserschlucht (Kärnten), Avala-Berg.

Von vornherein sei bemerkt, daß die Vizinalitätserscheinungen an allen diesen Fundorten grundsätzlich die gleichen sind; es ist daher möglich, die Vizinalitätserscheinungen, zumindest dieser Fundorte, gemeinsam zu besprechen. Dabei liegt die Annahme nicht fern, daß auch an anderen, noch nicht untersuchten Fundorten dieselben Erscheinungen zu erwarten sind.

Vizinalitätserscheinungen wurden schon immer am Axinit beobachtet, wenn man sie auch, besonders in der älteren Literatur, nicht mit diesem Namen belegt, sondern von »Streifung« spricht. Ich habe versucht, möglichst viel von der alten Literatur in diesem Sinne auszuwerten. Dabei ließ ich mich im wesentlichen von den Literaturangaben in V. Goldschmidts Index 1886 und Atlas 1913 leiten. Die Abkürzungen der Werke führe ich nach dem Muster V. Goldschmidts durch; im Literaturverzeichnis am Schlusse der Arbeit können außerdem die Bedeutungen für die Abkürzungen eingesehen werden.

Späteren Erwägungen vorausgreifend, bemerke ich, daß man auf Grund der Morphologie der Millerschen Aufstellung den Vorzug geben kann. Im folgenden verwende ich die Millersche Aufstellung in der Abänderung von V. Goldschmidt (Winkeltabellen, 1897). Ich gebe somit die Symbole in Übereinstimmung mit den Winkeltabellen und dem Atlas; im Index ist bekanntlich eine andere Aufstellung angenom-



men. Ebenso verwende ich die Buchstaben nach den Winkeltabellen und dem Atlas.

Im ganzen habe ich am zweikreisigen Goniometer 96 Kristalle auf ihre Vizinalität geprüft.

### Einzelbesprechung der Flächen.

Es sei mit den Flächen der Grundzone begonnen, weil diese die wichtigste Zone am Axinit ist.

Fläche *c*. Ein Überblick über die Literatur gibt zu erkennen, daß folgende »Streifungen« erkannt worden sind: Einmal eine nach der Grundzone. Beobachtet bei (ohne Anspruch auf Vollständigkeit) Mohs 1824, Neumann 1825, Hartmann 1828, Mohs-Zippe 1839, Hausmann 1847, Miller 1852, Des Cloizeaux 1862, Rath 1866, Websky 1872, Dana 1873, Lacroix 1893, Breithaupt 1847, Hintze 1897, Solly 1886, Quenstedt 1877, Sjögren 1892, Zambonini 1905, V. M. Goldschmidt 1911, Poitevin 1919, Flink 1916.

Eine Streifung nach *s* ist viel seltener beobachtet, nämlich: Rath 1866, Dana 1873, Lacroix 1893, Hintze 1897, V. M. Goldschmidt 1911.

Eine Streifung nach *r* ist nur einmal bei Websky 1872 erwähnt. Das ist ziemlich auffällig, weil die Vizinalität nach *r* durchaus nicht zu den Seltenheiten gehört.

Meine Messungen ergaben folgende Vizinalitäten, die die obigen Beobachtungen unterstützen.

1. Vizinalität nach der Grundzone, also nach den Flächen *l—u*.
2. Vizinalität nach den Flächen *s—x*.
3. Vizinalität nach der Fläche *r*.

Alle diese Vizinalitäten sind einseitig ausgebildet; d. h. also, daß etwa in der Vizinalität nach der Grundzone die Vizinalbildung von der idealen Lage der Fläche nur nach einer Richtung vorhanden ist, und zwar nach Fläche *l—u*, nicht auch in derselben Zone nach der entgegengesetzten Richtung, also nach *M'* hin. Entsprechendes gilt für die beiden anderen Vizinalitäten. Das kann auch daraus ersehen werden, daß manchmal nicht die ganze Fläche *c* durch Vizinalen ersetzt ist; dann ist eine ebene Fläche vorhanden, die nur an den Rändern gegen *r*, *s* und *l* Vizinalenentwicklung zeigt. Diese Erscheinung wird schon von Lacroix 1893 erwähnt (vgl. dazu die Tabulette V. Goldschmidts). Die Figg. 1 und 2 sollen die ideale Vizinalenbildung zeigen. Bei Fig. 1 ist die ganze Fläche durch Vizinalen ersetzt, bei Fig. 2 nur ein Teil. Man kann also durch die Vizinalen dieser Fläche keinerlei Symmetrie legen. Da nach

Kalb<sup>1)</sup> »die Vizinalpyramiden den Symmetriegrad der Grundfläche anstreben«, folgt daraus, daß die Fläche  $c$  eben keinerlei Symmetrie hat. Das war ja auch für das triklin System anzunehmen. Die Photographie Fig. 3 zeigt die drei Systeme der vizinalen Flächen. Meist sind aber

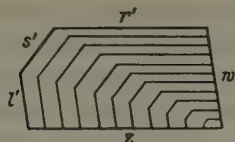


Fig. 1.

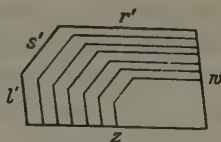


Fig. 2.

Fig. 1. Schematische Darstellung der Vizinalbildungen auf der Fläche  $c$ ; ganze Fläche durch Vizinalen vertreten.

Fig. 2. Schematische Darstellung der Vizinalbildungen auf der Fläche  $c$ ; Fläche nur teilweise durch Vizinalen vertreten.

an einer Fläche nur zwei Scharen von Vizinalflächen entwickelt, so daß Bilder wie Fig. 3 zwar nicht zu den Seltenheiten gehören, aber an Häufigkeit doch wesentlich übertroffen werden.

von Bildern nach Fig. 4.

Als Vizinalen zu dieser Fläche  $c$  haben folgende, in der Literatur an-



Fig. 3.

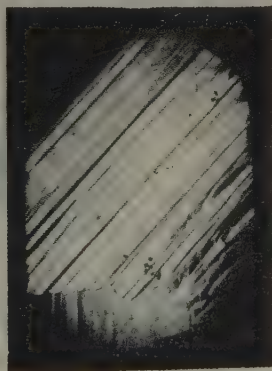


Fig. 4.

Fig. 3. Photographie einer Fläche  $c$ ; drei Systeme von Vizinalbildungen.

Fig. 4. Photographie einer Fläche  $c$  mit nur zwei Systemen von Vizinalbildungen: nach  $l'$  und  $s'$ .

geführte Flächen zu gelten:  $P = \infty \bar{1}\bar{3}$  (Schaller, 1911),  $^{17}h = \infty \bar{1}\bar{8}$ ,  $^{25}h = \infty \bar{2}\bar{6}$  (Offret und Gonnard, 1893),  $\vartheta = \infty \bar{3}\bar{4}$  (Franck, 1893),  $i_1$  und  $i_2$  (Phillips, 1823), ferner  $\infty \bar{3}\bar{0}$ ,  $\infty \bar{1}\bar{8}$ ,  $\infty \bar{1}\bar{3}$ ,  $\infty \bar{1}\bar{2}$ ,  $\infty \frac{2}{2}\bar{1}$ ,  $\infty \bar{8}$

1) Kalb, Z. Kristallogr. 81 (1932) 333ff.

(V. M. Goldschmidt, 1911),  $\infty \bar{8}$  als  $\Omega_0$  bei Poitevin 1919. Die Streuung der Vizinalen liegt bei Kristallen, die eine gute Vizinalität auf  $c$  zeigen, bei etwa  $6-7^\circ$  von der idealen Lage gegen  $u$  in der Grundzone. Über dieses Gebiet fällt eigentlich nur  $\infty \bar{8}$  etwas hinaus. Die bei Wartan Lodočnikow (1927) angegebene Fläche (108) — ohne Buchstabenbezeichnung — hat in der hier benützten Aufstellung das Symbol (1.  $\bar{1}\bar{6}.1$ ) und ist als Vizinale von  $c$  in der Richtung gegen  $s$  aufzufassen.

Zu den von früheren Autoren festgestellten Flächen muß folgendes bemerkt werden: Es kann und soll nicht bezweifelt werden, daß im einzelnen Falle tatsächlich an den untersuchten Kristallen Flächen mit diesen komplizierten Indizes vorhanden waren. Wohl aber ist ihre Selbständigkeit in Frage zu ziehen und daher sind diese Flächen als Vizinalerscheinungen zu deuten<sup>1)</sup>.

Zonenstück  $c'-u$ . Dieses Zonenstück ist durch eine auffallend starke Vizinalität gekennzeichnet<sup>2)</sup>, obwohl es eigentlich nur einen stumpfen Winkel von  $44^\circ 36'$  bildet<sup>3)</sup>. Bei besonders stark vizinal ausgebildeten Individuen kann das soweit gehen, daß das ganze Zonenstück von einer großen Schar ganz schmaler Flächen ausgefüllt ist. Dadurch kann dann dieses Zonenstück manchmal gekrümmt erscheinen. Die Krümmung ist aber merkwürdigerweise meist nicht konvex aus dem Kristall hervortretend, sondern konkav als Nische in den Kristall hinein entwickelt. Auf dem Goniometer kann eine kontinuierliche Reihe von Signalen von  $c'$  bis  $u$  verfolgt werden. Durch Vergleich mit weniger stark vizinalen Kristallen lassen sich in dieser Menge der Signale bestimmte Flächen festlegen. Als sichere Flächen in dem Zonenstück sind folgende Flächen zu erwähnen, deren Kenntnis eben von weniger stark vizinalen Kristallen herrührt.

Fläche  $l$  ist nur nach der Grundzone vizinal. »Streifungen« dieser Fläche werden erwähnt, und zwar immer nur parallel zur Grundzonenachse, bei Mohs 1824, Hartmann 1828, Mohs-Zippe 1839, Miller 1852, Des Cloizeaux 1862, Rath 1866, Dana 1873, Mohs-Haidinger 1825, Penfield 1894, Sjögren 1892. — Die Signalbänder breiten sich nach beiden Seiten von der idealen Lage aus (V. M. Goldschmidt 1911). Verschiebungen um  $4-5$  Grade sind häufig zu beobachten. Mithin fallen in dieses Streuungsgebiet die Vizinalen, die z. B. V. M. Goldschmidt 1911 angibt:  $\infty \frac{20}{9}$ ,  $\infty \frac{21}{10}$ ,  $\infty \frac{22}{10}$ ,  $\infty \frac{23}{11}$ ; darüber, daß diesen Vizinalen keine Bedeutung als selbständigen Kristallflächen zukommt, spricht sich

1) Vgl. dazu auch V. M. Goldschmidt 1911, S. 455.

2) Vgl. dazu Rath 1866 u. Neumann 1825.

3) Vgl. dazu V. M. Goldschmidt 1911, S. 455.

schon V. M. Goldschmidt 1911 deutlich aus. Ebenso gehört in diese Vizinalenentwicklung auch  $h_8^9 = \infty \frac{17}{8}$ , erwähnt bei Offret und Gonnard 1893, und  $B_0 = \frac{7}{3}$ , erwähnt bei Poitevin 1919.

Zwischen  $l$  und  $c'$  scheint noch die Fläche  $h(1\bar{3}0)$  vorzukommen. Ich konnte sie nie wirklich isoliert und sicher feststellen, wohl wird sie aber von einigen Autoren, so z. B. Rath 1866 (nur als Zonenbestimmung), Schaller 1911, Schrauf 1870 und Aminoff 1919 angegeben. In eine Entwicklung mit kontinuierlichen Vizinalen gehört wohl auch die von Poitevin selbst als Vizinale angesprochene Fläche  $\Omega_0 = \infty \bar{8}$  (eigentlich schon von V. M. Goldschmidt 1911 zuerst beschrieben und als Vizinale zu  $c$  gehörig bestimmt),  $A_0 = \infty \bar{6}$  und  $N = \infty \frac{9}{2}$ .  $N$  wurde schon von Schaller 1911 beschrieben. Im verstärktem Maße ist die Ersetzung durch Vizinale zu finden im Zonenstück zwischen  $l$  und  $u$ . Trotzdem lassen sich auch hier ganz sichere Flächen an weniger kompliziert gebauten Kristallen herausfinden.

Fläche  $\beta(3\bar{5}0)$  wird von einigen Autoren als gute Fläche angesehen, so von Rath 1866, S. 230, V. M. Goldschmidt 1911, S. 455. Auch ich konnte die Fläche an Kristallen von Bourg d'Oisans und Kongsberg nachweisen. Wie an den Kristallen von Aarvold (V. M. Goldschmidt 1911) sind Vizinale im Anschluß an die Fläche festzustellen, die genau in der Grundzone liegen, aber keine zusammenhängende Verbindung durch Signalschimmer mit  $l$  oder  $u$  aufweisen. Als solche sind folgende Vizinale der Literatur aufzufassen:  $h_7^9 = \infty \frac{16}{9}$  Gonnard und Offret 1893,  $\infty \frac{19}{30}$ ,  $\infty \frac{7}{4}$  V. M. Goldschmidt 1911.

Dieselbe letzte Erscheinung, daß nämlich die Stelle der idealen Lage in ein Bündel von Vizinalen zerlegt ist, das mit den Nachbarflächen in keine Verbindung tritt, gilt auch für die Fläche  $H(2\bar{3}0)$ , die ich ebenfalls nachweisen konnte. Poitevin hat sie ebenfalls festgestellt. Erwähnt wird sie schon bei Rath 1866 und Des Cloizeaux 1862.

Ziemlich gesichert ist auch eine Fläche von der Lage der Fläche  $K(9.\bar{1}\bar{1}.0) = \infty \frac{11}{9}$ , d. h. es liegt ungefähr an dieser Stelle eine Fläche mit einer Reihe Vizinalen, die sich von den übrigen Flächen abtrennen läßt. Eine wirklich exakte Messung konnten weder Des Cloizeaux machen, der als erster diese Fläche erwähnt, noch auch Rath oder ich. Vizinale dazu aus der Literatur:  $h^4 = \infty \frac{7}{4}$  Gonnard und Offret 1893 und auch  $\infty \frac{7}{4}$  und  $\infty \frac{19}{15}$  bei V. M. Goldschmidt 1911, ferner  $i_5$  bei Phillips 1832.

Das gleiche gilt auch für Fläche  $\alpha(3\bar{4}0) = \infty \frac{4}{3}$ , die bei Rath erwähnt wird. Auch ich konnte, besonders an einem Kristall vom Kongsberg eine schmale Fläche entdecken, die diese Lage hat. Aber auch an einem Kristall von Bourg d'Oisans war eine solche Fläche,



sogar groß entwickelt. Eine genaue Messung war auch hier nicht möglich, nicht nur weil  $\alpha$  kein besonders gutes Signal lieferte, sondern weil diese Kristalle, die  $\alpha$  zeigen, eine starke Vizinalität auf  $c$  aufweisen, wodurch der Ausgangspunkt für die Winkelmessung unsicher wird.

Eine Vizinale zwischen  $k$  und  $\alpha$  wird bei V. M. Goldschmidt mit  $\infty \frac{13}{10}$  angegeben.

Von Fläche  $u$  (110) berichten die Autoren folgende Streifungen: Eine Streifung nach der Zonenachse der Grundzone, also parallel der Verschneidung von  $u$  mit  $l$  bzw.  $M$  wird von fast allen erwähnt, die sich überhaupt mit solchen Oberflächenerscheinungen beschäftigen. Also etwa von Mohs 1824, Hartmann 1828, Mohs-Zippe 1839, Miller 1852, Des Cloizeaux 1862, Rath 1866, Websky 1872, Naumann 1828, Mohs-Haidinger 1825, Breithaupt 1847, Quenstedt 1877, Hintze 1897, Penfield 1891, Zimanyi 1900, Wada 1904, Zambonini 1905, als Vizinalflächen bei V. M. Goldschmidt 1911, Poitevin 1919. Nur einmal wird dagegen eine Streifung erwähnt parallel der Verschneidung und zwar bei Solly 1886, an den Axiniten von Belstone Mine.

Meine Messungen ergaben 1. eine sehr häufige und starke Vizinalität nach der Grundzonenachse und 2. eine viel schwächere und seltenere nach der Fläche  $s$ .

Die Verschiebung aus der idealen Lage durch die Vizinalität nach Punkt 1 ist nach beiden Seiten hin möglich und beträgt im Durchschnitt 3–4 Grad. An sehr großen und stark vizinal ausgebildeten Flächen kommt noch die Vizinalität der zweiten Art hinzu. Diese bildet aber mit der ersterwähnten Vizinalität nicht einen winkligen Stufenbau, wie das sonst bei Vizinalitäten üblich ist, sondern die beiden Vizinalitätsstreifen gehen in einer gekrümmten Schweifung ineinander über. Die Fläche erhält dadurch eine mugelig-wellige Oberfläche. Die Richtungen der Vizinalität kann man an den Rändern gegen  $l$  und  $s$  sehen und messen. Man vergleiche dazu: Fig. 5, der eigentlich zu erwartende eckige Stufenbau, Fig. 6, die ineinander gekrümmt übergehenden Streifen, Fig. 7, Photographie einer Fläche. Der schwarze breite Strich gegen  $c$  ist eine Vizinalitätserscheinung in der Grundzone.

Auf Grund dieser Messungen können folgende, von anderen Verfassern aufgestellte Flächen als Vizinale gelten. Aus dem Raum zwischen  $K$  und  $u$ , eine Reihe, die sich zwar ziemlich weit gegen  $K$  erstreckt, aber trotzdem wahrscheinlich auf den Einfluß von  $u$  zurückzuführen ist, folgende:  $G = \infty \frac{8}{7}$  (Schaller 1911);  $h^{\frac{15}{2}} = \infty \frac{17}{5}$  (Gonnard und Offret 1893);  $F = \infty \frac{10}{9}$  (Schaller 1911). (Druckfehler bei V. Goldschmidts Atlas 1913, S. 128, Fläche mit  $J$  bezeichnet);  $h^{10} = \infty \frac{11}{10}$ ;

$h^{12} = \infty \frac{1}{12}$  (Gonnard und Offret 1893);  $\infty \frac{7}{6}$  (V. M. Goldschmidt 1911).

Das Zonenstück zwischen  $u$  und  $M$  ist in der überwiegenden Zahl der Fälle nicht so stark vizinal ausgebildet, schon deshalb, weil bei dem häufigsten Typus, wie er in Bourg d'Oisans vorkommt, die Flächen dieses Zonenstückes sehr klein und schmal ausgebildet bleiben. Auch in extremen Fällen kommt es hier nicht zu einer vollständigen Verbindung der Signale zu einem Schimmer von  $u$  bis  $M$ .

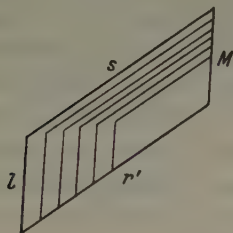


Fig. 5.

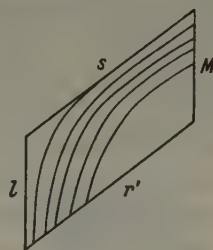


Fig. 6.

Fig. 5. Schematische Darstellung der Vizinalbildungen auf Fläche  $u$ .

Fig. 6. Gekrümmte Vizinalbildungen auf Fläche  $u$ .

Aus diesem Zonenstück konnte ich nur eine Fläche an meinem Material finden. Diese Fläche ist neu und ich bezeichne sie mit  $K_0$  ( $3\bar{2}0$ ) =  $\frac{2}{3} \infty$ . Sie ist ebenfalls vertikal gestreift in der Grundzone und in ihr vizinal (beobachtet bis höchstens  $30'$  Schwankung). Ich konnte diese Fläche nur an Kristallen einer Stufe von Bourg d'Oisans feststellen. Sie ist eine deutliche, gut begrenzte Fläche. Ich habe an allen acht Kristallen, die ich von dieser Stufe (Acquisitionsnummer des Steirischen Landesmuseums:  $a. A. \frac{2}{18}$ ) einer Messung unterzog, die genannte Fläche bestimmen können. Sie ist als eine sichere Fläche zu bezeichnen. Winkelangaben siehe später.

Zwischen meiner neuen Fläche  $K_0$  und  $u$  sind noch zwei unsichere Flächen angegeben, nämlich von Franck 1893  $\varrho = \frac{4}{3} \infty$  und von Schaller 1911  $S = \frac{2}{7} \infty$ , wobei Schaller  $\varrho$  und  $S$  als dieselbe Fläche ansieht und sie außerdem (S. 154) als »kleine Fläche«, die »schwache Reflexe gab«, schildert.

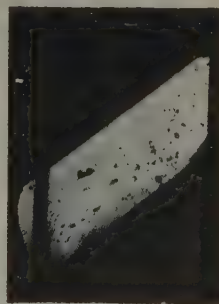


Fig. 7. Photographie der gekrümmten Vizinalbildungen auf  $u$ .

Mein Material zeigte keine ähnliche Erscheinung und keinen Anhaltspunkt, diese Fläche zu erklären. Ich kann also nicht sagen, ob es sich um eine Vizinale zu irgendeiner Fläche, oder doch vielleicht um eine selbständige Fläche handelt.

Fläche  $X$  ( $2\bar{1}0$ ) wird von Sjögren 1892 an Kristallen von Nordmarken angegeben. Wie die Bilder und der Text zeigen, handelt es sich dabei um eine relativ große und nicht nur einmal beobachtete Fläche. Ich konnte sie an meinem Material, auch einem Axinit aus der Lieserschucht (Kärnten), als schmale Fläche mit schwachen Reflexen feststellen. G. Aminoff 1919 gibt sie als neue Fläche für Franklin Furnace an. Flink 1916 beschreibt eine matte schmale Fläche mit dem Symbol (130) Aufstellung Dana, als neu für Axinit, welche Fläche aber mit  $X$  ( $2\bar{1}0$ ) identisch ist. Die Flächen  $E = \frac{9}{4} \infty$  und  $D = \frac{7}{2} \infty$  werden von Schaller 1911 als schmale Flächen mit nur schwachen Reflexen beschrieben. Davon kann  $E$  als Vizinale zu  $X$  aufgefaßt werden (Winkeldifferenz  $1^\circ 52'$ ).  $D$  dagegen läßt sich nicht einordnen und stellt eine sehr fragliche Form dar.

Bei Fläche  $M$  (400) wird in der Literatur meist nichts von Streifungen erwähnt; einige Verfasser jedoch geben eine Streifung an, und zwar in der Grundzone, so z. B. Mohs 1824, Hartmann 1828, Mohs-Zippe 1839, Hausmann 1847, Miller 1852, Des Cloizeaux 1862, Rath 1866, Mohs-Haidinger 1825, Hintze 1897, Breithaupt 1847.

Meine Messungen ergaben folgendes Bild:

1. eine Vizinalität nach der Grundzone;
2. eine Vizinalität nach einer vizinalen Kante, die etwa  $15-16^\circ$  zur Grundzone geneigt ist<sup>1)</sup>.

In den Fällen, in denen ich Vizinalität auf  $M$  festgestellt habe, konnte ich nie beide Vizinalitäten zusammen beobachten, sondern immer nur die eine oder die andere, wobei die nach der Grundzone die häufigere ist.

Zur Vizinalität nach der Grundzone ist zu bemerken, daß die Verschiebung von der idealen Lage der Fläche  $M$  durchgängig nach  $u$  gegeben ist, und zwar gewöhnlich um ein bis zwei Grade, höchstens aber vier Grade.

Durch diese Vizinalität läßt sich die Fläche  $g\frac{21}{20} = 21 \infty$  (Gonnard und Offret 1893) erklären, denn sie liegt durchaus in der gefundenen Grenze der Vizinalität.

1) Vgl. Kalb, Z. Kristallogr. 81 (1933) 333ff.

Die zweite Art der Vizinalität liegt in keiner einfachen Zone des Kristalls und führt demgemäß auch nicht zu einer Fläche. Verfolgt man die Richtung der Vizinalität auf dem einkreisigen Goniometer, so kommt man zwischen die Flächen  $i$  und  $c'$  hinein; d. h. also, daß es sich hier um eine Vizinalität nach einer Vizinalzone handelt, ganz im Sinne von Kalb. Die Neigung der Vizinalzone zur Grundzone beträgt  $15-16^\circ$  in dem Sinn, daß — bei Aufstellung des Kristalls nach V. Goldschmidt — die Vizinalzone links hinauf und rechts herunter geht. Von den Vizinalflächen liegt keine genau in der Grundzone, sondern eine etwas rechts unter der Grundzone, und eine etwas links darüber (vgl. dazu die Fig. 8 u. 9). Der Neigungswinkel läßt sich nicht genauer erfassen, da seine Bestimmung nur aus der Lage der beiden die Fläche  $M$

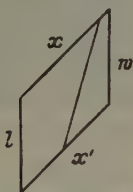


Fig. 8.

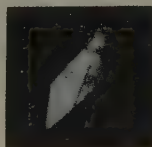


Fig. 9.

Fig. 8. Schematische Darstellung der Vizinalbildung auf  $M$ .

Fig. 9. Photographie der Vizinalbildungen auf Fläche  $M$ .

ersetzenden Vizinalen möglich ist. Diese liegen etwa  $2^\circ$  auseinander, so daß eine größere Genauigkeit unmöglich ist. In Fig. 8 u. 9 ist eine Zeichnung bzw. eine Photographie dieser Verhältnisse gegeben. Von einer bildlichen Darstellung der Vizinalität in der Grundzone konnte wegen der Einfachheit abgesehen werden.

Das Zonenstück  $M-c$  ist sehr flächenarm; zwischen  $M$  und  $w$  konnte ich keine Fläche oder Vizinale entdecken. Auch in der Literatur sind nur zwei Flächen von Schaller 1941 erwähnt:  $A = 2^\circ$  »winzige Fläche mit schlechtem Reflex« und  $C = 14^\circ$  »kommt als schmale Fläche vor, welche schwache Reflexe gibt«. Ich kann diese beiden Flächen nicht in irgendeine Vizinalentwicklung einreihen.  $A$  liegt überhaupt weit von jeder sicheren Fläche weg, aber auch  $C$  läßt sich nicht als Vizinale zu  $M$  auffassen, obwohl die Entfernung zu  $M$  nur etwas über  $3^\circ$  beträgt. Der Grund ist der, daß die Vizinalentfaltung von  $M$  nur nach der anderen Seite der Zone — nach  $u$  — vorhanden ist. Diese beiden Flächen sind daher sehr fraglich.

Fläche  $w$  ist fast niemals vizinal, in 46 beobachteten Fällen nur dreimal. In diesen Fällen ist eine Vizinalität nach der Grundzone und



eine nach der Fläche  $r$  zu beobachten. Die Winkeldifferenz der Vizinalflächen beträgt etwa  $30'$ . Dementsprechend sind auch in der Literatur keine Vizinalen zu dieser Fläche bekannt geworden.

Nächste Fläche dieser Zone ist  $\gamma = \infty 2$ ; zuerst festgestellt von Sjögren 1892, als kleine Fläche die aber durch die Lage in zwei Zonen und durch Messung bestimmt wurde. Weitere Bestätigungen dieser Fläche stammen von Schaller 1911 und Poitevin 1919 und Flink 1916, der sie als neue Fläche  $\omega$  beschreibt.

Als weitere Fläche gegen  $c$  sind noch zwei Angaben aus der Literatur zu erwähnen, nämlich  $\sigma_0 = \infty 3$  »wurde viermal als lange schmale Fläche beobachtet«, von Poitevin 1919 an Kristallen von Nickel Plate Mountain, Britisch-Kolumbien, und  $\infty 4$  angeführt als am Axinit bekannte Fläche von Wartan Lodočnikow 1927 ohne Angabe eines Buchstaben.

Auffallend ist es, daß an dieser Seite von  $c$  keine Vizinalflächen ausstrahlen.  $c$  ist also in der Grundzone nur nach der anderen Seite vizinal, und dementsprechend sind auf dieser Seite von  $c$  keine Vizinalflächen beobachtet worden.

Die Zone  $c'$ ,  $0 \overline{\infty} - m$ ,  $0$ .

Fläche  $c'$  ist, wie schon beschrieben, auch nach dieser Zone vizinal. Die größte Entfernung einer sicheren Vizinalfläche in dieser Zone konnte mit drei Graden festgelegt werden. Die Fläche  $0\overline{9} - \vartheta$  bei Franck 1893 — dürfte, obwohl sie von  $c'$  weiter als drei Grade entfernt liegt, durch diese Vizinalität zu erklären sein. Sicher gehört in diese Vizinalität die von Websky 1872 erwähnte Fläche  $P_1$ .

Nächste Fläche in dieser Zone ist  $\varphi = 0\overline{3}$ ; erwähnt das erstemal bei Hessenberg 1863 bzw. 1872 und seither scheinbar nie mehr beobachtet.

Die Fläche  $\pi = 0\overline{2}$  wurde von Schrauf entdeckt (1870) und von Websky 1872 bestätigt. Dieser erwähnt auch eine Streifung in der Zone  $c' - r$  als »ein Bündel paralleler Canellierungen, die die Kante  $c' - r$  einhüllt und in denen mehr oder minder deutlich die Fläche  $\pi$  aufgefunden werden kann«. Weitere Bestätigungen dieser Fläche bei Sjögren 1892, Flink 1916 als recht große Fläche, ferner bei Aminoff 1919. Ich selbst fand diese Fläche an Kristallen der Lieserschlucht als sehr große und einwandfreie Fläche.  $\pi$  ist auch hier — wie an den Striegauer Kristallen von Websky 1872 erwähnt wird — vizinal gestreift in der Zone  $c - r$ . Diese Streifung kann so weit gehen, daß ein kontinuierlicher Übergang der Signale nach  $r$  zu  $\pi$  zu beobachten ist. Nach dieser Seite nämlich ist  $\pi$  vorwiegend vizinal. Das kommt auch in der Verteilung der von

Websky 1872 beobachteten Vizinalen zum Ausdruck:  $\pi_e$ ,  $\pi_o$ ,  $\pi_i$  fallen in den Bereich zwischen  $r$  und  $\pi$ , während  $\pi_\alpha$  und  $\pi_\beta$  nur etwas von  $\pi$  gegen  $c$  hin verschoben sind, so daß der Bereich der Vizinalität nur etwa zwei Grade nach dieser Richtung hin beträgt.

An der Fläche  $r = 0\bar{1}$  ist aus der Literatur die Streifung in der Zone  $c-m$  sehr wohl bekannt. Der Großteil der Verfasser gibt sie an, z. B. etwa folgende: Mohs 1824, Hartmann 1828, Mohs-Zippe 1839, Hausmann 1847, Miller 1852, Des Cloizeaux 1862, Rath 1866, Websky 1872, Hintze 1897, Dana 1873, Naumann 1828, Mohs-Haidinger 1825, Lacroix 1893, Delafosse 1858, Quenstedt 1877, Penfield 1894, Zimanyi 1900, Zambonini 1905.

Nur zweimal — bei Des Cloizeaux 1862 und Lacroix 1893 — ist dagegen eine Streifung nach der Kante mit Fläche  $s$  erwähnt.

Eine Streifung nach der Kante mit Fläche  $x$ , wie sie Flink 1916 angibt, konnte ich an meinem Material nicht nachweisen.

Meine Messungen zeigen, daß  $r$  nach zwei Zonen vizinal sein kann:

1. nach der Zone  $c'-m$ ;
2. nach der Zone  $r-s$ .

Andere Streifungen nach  $u$  und  $x$  (Lacroix 1893) konnte ich nicht feststellen. Die Vizinalität nach 1 ist ganz außerordentlich häufig, ja es kann gesagt werden, daß praktisch jede Fläche  $r$  diese Vizinalität hat. An ganz kleinen Kristallen ist sie wenigstens in Form feiner Linien und als Unschärfe des Signals in der Richtung der Zone  $c-m$  zu sehen. Die Streuung der Vizinalflächen zu  $r$  ist nach beiden Seiten möglich. In extremen Fällen ist ein Übergehen in die Fläche  $\pi$  bzw.  $z$  durch lauter feine Vizinalflächen gegeben, so daß dieser Teil der Zone wie abgerundet erscheint. Die Signale gehen mit einem zusammenhängenden Schimmer ineinander über (vgl. dazu Rath 1866). In diesen Teilen der Vizinalität gehört  $0\frac{7}{4}$  als (445) bei V. M. Goldschmidt 1911.

Zwischen  $r$  und  $z$  sind von den Autoren einzelne Flächen ausgeschieden, die einer Kritik zu unterziehen sind. Sicher als Vizinalen zu  $r$  aufzufassen sind die Flächen  $0\frac{7}{8}$  und  $0\frac{27}{28}$  als  $c^3$  und  $c^{28}$  bei Gonnard und Offret 1893, obwohl sie scheinbar recht gute Signale lieferten. Hier ist auf einen Druckfehler in V. Goldschmidts Atlas S. 128 und 129 aufmerksam zu machen: Dort heißt es irrtümlicherweise:  $c^8 = 0\frac{7}{8}$  statt  $0\frac{7}{8}$ , ebenso für  $c^{28} = 0\frac{27}{28}$  statt  $0\frac{27}{28}$  (desgleichen ist auch  $c^9$  mit  $0\frac{5}{9}$  in  $0\frac{5}{9}$  zu verbessern).  $0\frac{7}{8}$  und  $0\frac{27}{28}$  liegen sehr nahe an  $r$  in einem Bereich, der sehr häufig von der Vizinalbildung überstrichen wird. Ebenso stellt  $B = 0\frac{5}{8}$  sicher eine Vizinale dar. Sie ist nur einmal von Hessenberg 1863

beobachtet mit dem Bemerken, daß sie einen streifigen Reflex gibt und daher nicht sicher angenommen werden kann. Ihre Entfernung von  $r$  liegt auch noch durchaus in dem Bereich, der sehr häufig von Vizinalbildungen erfüllt ist.

Sehr wahrscheinlich ist auch  $L = 0\frac{3}{4}$  nur eine Vizinale, sie wurde von Phillips 1823 entdeckt und von Gonnard und Offret 1893 wieder erwähnt mit dem Bemerken, daß  $L$  Streifen trägt und die Signale daher nicht gut sind. Vizinalentwicklung zwischen  $r$  und  $z$ , wie sie früher geschildert wurde, könnte auch ohne weiteres diese Fläche erklären.

$\varphi_0 = 0\frac{3}{4}$  ist eine neue Fläche, die Poitevin 1919 nur einmal am ganzen Material beobachtete. Über Flächenbeschaffenheit ist leider nichts angegeben. Daher kann über die Möglichkeit der Selbständigkeit dieser Fläche nichts ausgesagt werden.

Die zweite Vizinalität nach der Kante mit  $s$  ist viel seltener und

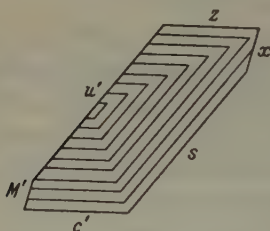


Fig. 10.

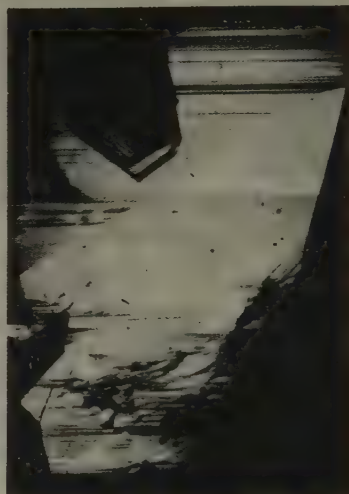


Fig. 11.

Fig. 10. Schematische Darstellung der zwei Systeme von Vizinalbildungen auf Fläche  $r$ .

Fig. 11. Photographie der Vizinalbildungen auf  $r$ .

außerdem auch weniger stark ausgeprägt. Wenn also  $r$  parallel der Kante mit  $c$  tiefe Vizinalstreifen trägt, ist die Vizinalität nach der Kante mit  $s$  nur durch feine Striche angedeutet (vgl. Fig. 11). Diese zweite Vizinalität ist auch nur auf einer Seite der Fläche ausgebildet, ganz entsprechend der Symmetrie auf der Fläche  $r$ . Das Signal der Fläche  $r$  sieht daher so aus, daß an den Streifen der Signale, die durch die Vizinalität in der Zone  $c-m$  hervorgerufen werden, unter einem Winkel ein neuer Streifen von Signalen herantritt, der aber den ersten Streifen nie durchkreuzt. Der Punkt, in dem die Vizinalität nach Zone  $c-m$  von der Vizinalität nach Zone  $r-s$  getroffen wird, entspricht nicht der idealen Lage der

Fläche  $r$ , sondern kann ganz bedeutend — um mehr als ein Grad — schwanken. Diese Verhältnisse zeigen die Fig. 10 u. 11. Zu Fig. 11 muß erwähnt werden, daß die Vizinalität so schön nur an großen Flächen zu sehen ist. Daher muß die Fig. 11 aus drei Teilphotographien zusammengesetzt werden, die naturgemäß nicht vollkommen zusammenpassen können.

Die nächste Fläche in der Zone ist  $z = 0\frac{1}{2}$ . Die einzige Vizinalität an dieser Fläche ist schon von sehr vielen Autoren erwähnt worden. Es handelt sich um eine Vizinalität nach der Zone  $c-m$ , die als Streifung beschrieben wird, z. B. bei Mohs 1824, Hartmann 1828, Mohs-Zippe 1839, Hausmann 1847, Miller 1852, Des Cloizeaux 1862, Rath 1866, Lacroix 1893, Mohs-Haidinger 1825, Solly 1886 (Zimanyi 1900 und Wada 1904 nur »gestreift«).

Meine Messungen ergaben, daß  $z$  fast ausnahmslos in der Zone  $c-m$  vizinal ist. Die Verschiebung durch die Vizinalität geht nur nach  $r$  und kann in ganz extremen Fällen (s. bei  $r$ ) zu einer Verbindung durch Vizinale und dementsprechend übergehendem Schimmer von Signalen führen.

Durch diese Tatsache läßt sich ohne weiteres folgende Fläche als Vizinalfläche auffassen:  $0\frac{5}{8}$ , als  $c\frac{3}{4}$  bei Gonnard und Offret 1893 mit unebener Oberfläche und schlechtem Signal beschrieben; ferner dürfte auch  $0\frac{5}{8}$ , obwohl sie von Zambonini 1905 als große und ebene Fläche beschrieben wird, eine Vizinale dieser Entwicklung sein.

Das Flächenstück zwischen  $z$  und  $m$  ist ohne Fläche.  $z$  ist nicht nach dieser Seite hin vizinal verschoben,  $m$  ist überhaupt nur wenig vizinal, daher fehlen auch Angaben über unsichere Flächen aus dem Zonenstück zwischen  $z$  und  $m$ .

Von Fläche  $m$  ist merkwürdigerweise gerade jene Vizinalität, die ich als einzige beobachten konnte, ausgesprochen eigentlich nur bei Lacroix 1893 erwähnt: nämlich die in der Zone  $c-r$ . Das Ausmaß der Vizinalität ist nie sehr groß, wohl aber zeigen die meisten Endflächen mindestens eine schwache Streifung in dieser Richtung und dementsprechend auch ein in dieser Richtung verschwommenes Signal.

Die bei Mohs 1824, Hartmann 1828, Mohs-Zippe 1839, ferner Mohs-Haidinger 1825 angegebene unregelmäßige Streifung nach der Kante  $M$  und  $Y$  konnte ich nie finden, ebenso auch nicht, daß nach der Kante mit  $n$  geritzt sei (Rath 1866).

Die Fläche  $e = 01$  ist ebenso in der Zone  $c-m$  vizinal. Auch ihre vizinale Verschiebung ist nur unbedeutend. Auch diese Vizinalität wird nur einmal bei Lacroix 1893 erwähnt.

Die Vizinalbildungen sind also in dieser Zone vollkommen beherrscht durch die Vizinalität in der Zone selbst.



Zone  $c'-a-c$ .

Fläche  $i$  habe ich an meinem Material nicht gefunden.

An der Fläche  $s$  werden folgende Oberflächenerscheinungen in der Literatur erwähnt: Eine Streifung nach der Kante mit  $x$  bei Websky 1872, Dana 1873, Penfield 1891, Zimanyi 1900 und V. M. Goldschmidt 1911. Lacroix 1893 erwähnt, daß es nach der Kante mit  $x$  gestreift oder gewellt ist. Eine eigentümliche Wölbung der Fläche geben Rath 1866 und Hintze 1897 an. Solly 1886 beschreibt eine Streifung parallel der Kante  $s-u$ . Dafür fand ich keine Anhaltspunkte.

Meine Messungen hatten zum Ergebnis, daß  $s$  in der Zone  $c-a$  vizinal ist, jedoch nicht sehr ausgeprägt. Die auftretenden Streifen sind in den seltensten Fällen geradlinig und scharf gegeneinander abgesetzt,

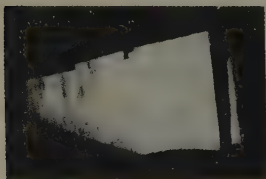


Fig. 12. Photographie der Vizinalbildungen auf Fläche  $s$ .

sondern gebogen, vergleichbar mit Schlieren, und gehen ineinander über. Wodurch diese Erscheinung zustande kommt, ist nicht ganz klar. Entweder ist die Vizinalität an und für sich nur sehr schwach, oder es stört noch eine andere, quer verlaufende Vizinalität; diese wäre aber nie so deutlich, daß sie gemessen werden könnte. Entsprechend diesen Oberflächenerscheinungen gibt die vizinal entwickelte Fläche  $s$  auch fast nie einen

geraden Streifen von Signalen, sondern es sind mindestens an den Enden des Signalstreifens Krümmungen vorhanden. Die Verschiebung aus der idealen Lage durch die Vizinalität ist nach beiden Seiten möglich und beträgt im Durchschnitt einen halben Grad bis höchstens einen Grad. Die Photographie Fig. 12 soll diese Verhältnisse zeigen.

Die nächste Fläche in dieser Zone  $W = 1\frac{3}{4}$  konnte ich an meinem Material nicht bestätigen. Sie wurde von Penfield 1891 an Kristallen von Franklin Furnace entdeckt, weiterhin von Flink 1916 als eine häufige Form für Dannemora bestätigt; ferner erwähnt sie auch Poitevin 1919 an Kristallen von Nickel Plate Mountain, Britisch-Kolumbien. Penfield gibt eine Streifung in der Zone  $c-a$  an.

Es handelt sich dabei also sicher um eine selbständige Fläche, denn die vizinalen Schwankungen von  $s$  und  $x$  sind viel zu klein, um die Fläche zu erfassen.

Fläche  $\mathfrak{A} = 1\frac{5}{4}$  ist sicher auch eine selbständige Fläche. Die vizinale Schwankung von  $x$  reicht auch hier nicht hin, sie als Vizinale aufzufassen.

Diese Fläche  $1\frac{1}{2}$  wurde als neue Fläche am Axinit überhaupt von Aminoff 1919 beschrieben.

An Fläche  $x = 1\bar{1}$  wird eine Streifung nach  $s$  erwähnt von Websky 1872, Dana 1873, Penfield 1891, Lacroix 1893, Zimanyi 1900. V. M. Goldschmidt 1911 erwähnt eine Vizinalität nach der Zone  $a-c$  und eine nach der Zone  $r-M$ ; diese letztere ist ebenso hervorgehoben bei Zimanyi 1900. Nach Rath 1866 ist  $x$  gewölbt und geknickt. Lacroix 1893 beschreibt eine wellige Streifung.

Meine Messungen hatten folgendes Ergebnis. Auf  $x$  ist die hauptsächlichste Vizinalität in der Zone  $c-a$ . Diese ist aber nie scharf ausgeprägt und wird von einer zweiten Vizinalität, die quer dazu verläuft, gestört. Die zweite Vizinalität ist nur selten gut ausgebildet (so besonders an Kristallen von Aarvold<sup>1)</sup>) und verläuft in der Richtung der Zone  $r-M$ . Sehr häufig sind die Oberflächenerscheinungen an der Fläche  $x$  nur undeutliche wellige und schlierige Gebilde, wobei sich dann aus solchen die Vizinalitätsrichtungen nur schwer herauslösen lassen. An typischen Fällen sind aber die beiden erwähnten Vizinalitätsrichtungen sicher festgestellt, die Verschiebung in der Vizinalität in der Zone  $c-a$  ist in der Richtung nach  $s$  und beträgt etwa 3—4 Grad. Die Verschiebung in der Zone  $r-M$  geschieht nach  $M$ . Die Photographie Fig. 13 zeigt die Vizinalität in der Zone  $c-a$  sowie auch einige unregelmäßige Streifen.

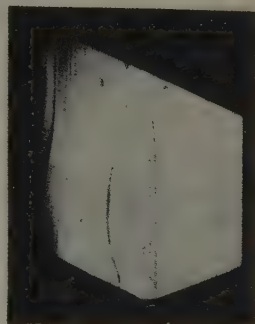


Fig. 13. Photographie der Vizinalbildungen auf Fläche  $x$ .

An Kristallen von Obira bemerkte W. E. Ford 1904, Z. Kristallogr. 38 (1904) 87, das Übergehen von  $s$  nach  $x$ .

Nächste Fläche in dieser Zone ist das von Flink 1916 neu entdeckte  $\theta = 1\frac{2}{3}$ ; sie wird als gut charakterisiert und als sicher beschrieben. Wie die Figur (S. 120 der Flinkschen Arbeit) zeigen, ist diese Fläche auch verhältnismäßig groß entwickelt. Über die Beschaffenheit der Oberfläche ist nichts erwähnt.

Fläche  $a = 10$  ist nach Rath 1866 gewölbt, nach Lacroix 1893 parallel zur Kante mit  $x$  und  $s$  gestreift. Im Gegensatz zu diesen Feststellungen fand ich, daß  $a$  immer nur in der Zone  $M-m$  vizinal ist. Im übrigen muß gesagt werden, daß  $a$  sehr häufig überhaupt keine Vizinali-

1) Vgl. V. M. Goldschmidt 1911.

täterscheinungen zeigt. Die Vizinalflächen sind nur in der Richtung nach  $f$  von der idealen Lage der Fläche weg zu treffen. Nach der anderen Richtung, also nach  $M$ , sind nie Vizinalflächen zu  $a$  zu finden. In ganz besonders extremen Fällen kann durch die Vizinalflächen ein kontinuierlicher Übergang nach  $f$  erreicht werden, so daß die Kante  $a-f$  durch eine Krümmung ersetzt erscheint.

Nächste Fläche in dieser Zone ist  $\varsigma = 1\frac{1}{2}$  (Flink 1916) und dann  $I = 1\frac{1}{2}$  (Heritsch 1933). Bevor auf diese Verhältnisse eingegangen wird, müssen zu den beiden Flächen  $\varsigma$  und  $\Sigma$  Flink 1916 einige Bemerkungen vorausgehen. G. Flink gibt für Axinit diese erwähnten beiden Flächen als neu an mit den Indizes  $\varsigma$  (174) Aufstellung Dana (auf S. 120 bei Flink ist bei der Flächenzusammenstellung ein Druckfehler unterlaufen: Dort heißt es (174), aus der Tabelle S. 121 ist das ersichtlich; leider ist dieser Druckfehler auch übergegangen in das Referat von P. Niggli und K. Faesi<sup>1)</sup>, ebenso auch in das Referat von Bergeat<sup>2)</sup>, dort ist auch  $\sigma$  gedruckt statt  $\varsigma$  für den Buchstaben von dem verdrukten (174) Dana, obwohl doch  $\sigma$  für die Fläche 12 Goldschmidt schon längst vergeben ist) und  $\Sigma =$  (153) Dana. Bei genauerer Betrachtung der Zeichnung ist nun zu sehen, daß die Flächen  $\varsigma$  und  $\Sigma$  in der Zone von  $x$  nach  $c$  ( $P$  in der Bezeichnung Flinks) liegen. Nun sind die Indizes (174) Dana und (153) Dana in dieser Zone unmöglich. Möglich sind dagegen die Indizes (173) Dana und (152) Dana. Versucht man nun nach den Winkelangaben Flinks, die man dann eben so auffaßt, daß sie Winkel in der Zone  $x-c$  bedeuten, die Indizes der Flächen  $\varsigma$  und  $\Sigma$  zu berechnen, so erhält man tatsächlich für  $\varsigma$  (173) Dana und für  $\Sigma =$  (152) Dana. Ganz das Analoge gilt für eine von Flink als unwahrscheinlich angesprochene Fläche  $\Phi$ , die bei Flink den Index (285) Dana erhält. Dieser ist ebenfalls zu korrigieren in (283) Dana. Daraus ergeben sich die Miller-Indizes in der Goldschmidtschen Variante mit (313) bzw.  $1\frac{1}{2}$  für  $\varsigma$ ; in diesem Falle handelt es sich um eine tatsächlich noch nie beobachtete Fläche.  $\Sigma$  würde den Index (212) bzw.  $1\frac{1}{2}$  erhalten. Nun ist diese Fläche von mir 1933 an Kristallen aus der Lieserschluht (Kärnten) entdeckt und mit dem Buchstaben  $I$  bezeichnet worden. Ich schlage daher vor, der Fläche (212) den Buchstaben  $I$  zu belassen. Den Buchstaben  $\Sigma$  hätte man für eine vielleicht einmal zu entdeckende Fläche (213) Goldschmidt vorbehalten können, wie es eben dem Index (153) Dana entspricht. Der Buchstabe ist aber jetzt auch schon vergeben, weil Poitevin 1919 die Fläche  $\frac{1}{2}0$  mit  $\Sigma$  bezeichnet hat. Für das korri-

1) Z. Kristallogr. 57 (1922) 404.

2) Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 1922 I, S. 32.

gierte  $\Phi$  (283) Dana erhielt man (323) bzw.  $1\frac{2}{3}$ . Flink nun beschreibt sein  $\Sigma$  und  $\Phi$  zwar als große Flächen, wie man auch aus den Figuren ersehen kann. Die Kristalle sind sogar danach abgeplattet, aber die großen Flächen sind ganz matt. Aus den gefundenen Winkelwerten erscheinen Flink (153) bzw. eigentlich korrigiert (152) oder (285) bzw. eigentlich korrigiert (283) als die wahrscheinlichsten Flächen. Ich konnte an Axiniten aus der Lieserschlucht nachweisen, daß  $I = 1\frac{1}{2}$  tatsächlich die Lage der Fläche ist.  $I = 1\frac{1}{2}$  ist an fünf verschiedenen Kristallen der Lieserschlucht nachgewiesen, davon zweimal mit hervorragendem Signal.

Von Fläche  $\varsigma$  gibt Flink keine Beschaffenheit der Oberfläche an.

An Fläche  $I$  konnte ich zeigen, daß sie in der Zone  $a-c$  vizinal ist, und zwar sind Verschiebungen nach beiden Seiten der idealen Lage der Fläche möglich. Die Verschiebung beträgt zwei bis drei Grad. Dadurch wird zwar  $\Phi$  nicht erfaßt, denn  $\Phi$  ist von  $I$  um  $6^\circ 8'$  entfernt, aber doch die Möglichkeit gegeben,  $\Phi$  als Vizinalen zu  $I$  aufzufassen.

Nächste Fläche in der Zone ist  $Y = 1$ . Aus der Literatur sind mir keine Beobachtungen von Oberflächenerscheinungen bekannt. In meinem Material war die Fläche nur zweimal zu beobachten. In diesen Fällen war eine deutliche Vizinalität nach der Zone  $a-c$  zu verzeichnen. Die Vizinalflächen erstrecken sich in beiden Fällen in die Richtung nach  $I$ . Allerdings läßt sich aus den beiden Beobachtungen nicht allgemein ableiten, daß diese Erscheinung immer so sein mußte.

Die nächste Fläche in der Zone ist  $\sigma = 12$ . Diese habe ich in meinem Material nur an einem Kristall von Berg Avala gefunden. Die Fläche war so klein, daß sie gerade identifiziert werden konnte, reichte aber zu Vizinalitätsbestimmungen nicht aus. Die Fläche  $\sigma$  wurde von Schrauf 1870 als »neue schmale Fläche« entdeckt und an zwei Kristallen von Poloma nachgewiesen. Weitere Bestätigungen dieser Fläche stammen von Schmidt 1882 und dann in der neueren Zeit von Poitevin 1919. Über Oberflächenbeschaffenheit ist nichts angegeben.

Zusammenfassend kann über die Vizinalität in der Zone  $c'-a-c$  gesagt werden, daß in der gesamten Zone die Vizinalität nach der Zone selbst überwiegt. Nur eine einzige Ausnahme ist zu verzeichnen, nämlich  $a$ , das überhaupt nicht in der Zone  $c'-a-c$  vizinal ist, sondern quer dazu in der Zone  $M-m$ . Deshalb wird im folgenden auf diese Zone eingegangen.

Fläche  $a$  ist, wie oben gesagt, manchmal so stark nach  $f$  vizinal, daß beide Flächen mit einer Krümmung ineinander übergehen. In den Bereich der Krümmung fällt die zuerst von Gonnard und Offret 1893 beschriebene Fläche  $\omega = \frac{2}{3}0$ . Sie wird als sehr schmale, ein wenig ge-



streifte Fläche mit einem trüben Signal geschildert. Deshalb rechnet sie V. Goldschmidt in seinem Atlas S. 128 unter die unsicheren Formen. Neuerdings erscheint bei Poitevin 1919 wieder  $\omega$  als sehr schmale Fläche mit einem schlechten Signal. Es wäre also immerhin möglich, daß es sich bei  $\omega$  um eine selbständige Fläche innerhalb der Vizinalitätsentwicklung von  $a$  zu  $f$  handelt.

Außerdem tritt in demselben Bereich eine nach Poitevin 1919 als sicher aufzufassende selbständige Fläche auf, nämlich  $\pi = \frac{2}{3}0$  (obwohl von geringer Größe hat diese Fläche genügend Glanz, um einen guten Reflex zu geben).

Fläche  $f = \frac{1}{2}0$  ist meist ohne vizinale Störung entwickelt. Wenn sie aber vizinale Flächen trägt, so ist sie ebenfalls in der Zone  $a-m$  vizinal, und zwar so, daß die Verschiebung vorwiegend nach  $a$  gegeben ist (s. dort Übergang von  $a$  nach  $f$ ). Mit Ausnahme von den eben erwähnten extremen Fällen des Überganges nach  $a$  ist diese Fläche  $f$  nur um geringe Beträge, etwa 1 bis 2 Grad im Durchschnitt, vizinal gegen  $a$  verschoben. Dadurch kommt also z. B.  $\pi = \frac{2}{3}0$  durchaus außerhalb der häufigen Schwankungen von  $f$  zu liegen.

Fläche  $g = \frac{1}{3}0$  fand ich nicht in meinem Material.

Als weitere neue Fläche kommt in dieser Zone ferner  $\Sigma = \frac{1}{4}0$  hinzu. Poitevin 1919: Kleine Fläche mit genügend Glanz für einen guten Reflex.

Ferner ist neu in dieser Zone die Fläche 20, aufgefunden von Flink als  $\iota$  (1916 »klein aber deutlich«) und, ebenfalls für neu gehalten, bei Poitevin 1919 als  $\psi_0$  (»kleine Fläche, mit genügend Glanz für einen guten Reflex«). Aus Prioritätsgründen wird man daher der Fläche 20 den Buchstaben  $\iota$  zuerkennen. Sie ist nach den Beschreibungen als gesicherte Fläche anzusehen. Über Oberflächenbeschaffenheit fehlen Angaben.

Weiterhin sind von mir bei erneuten Untersuchungen an Axiniten aus der Lieserschlucht in dieser Zone zwei für Axinit neue Flächen gefunden worden, und zwar einmal  $E = \frac{3}{2}0$ . Sie ist zwar eine kleine Fläche, aber deutlich gegen die umliegenden Flächen abgesetzt. Ihr Signal ist durchaus als gut zu bezeichnen. Es kann an der Selbständigkeit und Sicherheit dieser Fläche nicht gezweifelt werden. Da ich diese Fläche nur an einem Kristall fand, kann ich über Vizinalität nichts aussagen.

Dann fand ich als neue Fläche  $A = \frac{1}{2}0$ , diese konnte an zwei verschiedenen Kristallen aus der Lieserschlucht sichergestellt werden. Die Fläche ist zwar auch klein, aber ebenfalls deutlich in ihrer Begrenzung von den naheliegenden Flächen abgehoben. In beiden Fällen ihres Vorkommens lieferte  $A$  ein einwandfreies Signal. Fläche  $A$  ist als gesicherte

Form anzusehen. Von Vizinalitätserscheinungen konnte ich an dieser Fläche nichts bemerken.

Weiterhin liegt in dieser Zone Fläche  $b = \bar{10}$ . In der Literatur ist über ihre Oberflächenerscheinungen nichts zu finden. Ich habe  $b$  sehr selten angetroffen; dann war es immer eine kleine Fläche mit einem schwachen Reflex, so daß ich auch hier nichts über die Oberflächenbeschaffenheit auszusagen vermag.

Fläche  $\mu = \bar{20}$  habe ich nirgends gefunden. Sie stellt eine relativ selten beobachtete Form dar: entdeckt von Hessenberg 1863 bzw. 1873, bestätigt von Sjögren 1892, Poitevin 1919 und Aminoff 1919. Nirgends jedoch steht etwas über Oberflächenerscheinungen.

Außerdem sind in dieser Zone nur mehr noch die Flächen  $U = 30$  und  $R = \bar{40}$ , beide von Sjögren 1892 aufgefunden worden. Keine von beiden Flächen ist meines Wissens je bestätigt worden. Nach der Beschreibung bei Sjögren, der leider jede Angabe über Flächenbeschaffenheit, besonders über Güte der Reflexe fehlt, sind beide Flächen groß entwickelt. Die gemessenen und gerechneten Winkelwerte stimmen bei  $R$  ganz gut überein, so daß man diese Fläche wohl als selbständige Fläche wird erklären können. Anders ist das mit  $U$ . Hier ist die Differenz der gerechneten und gemessenen Werte  $2^\circ 10'$ , die Fläche also durchaus fragwürdig, weshalb sie auch V. Goldschmidt in seinem Atlas zu den unsicheren Formen zählt. In diesem Falle ist auch jede Erklärung durch Vizinalität unmöglich, denn  $M$  ist gar nicht in dieser Zone vizinal, kann also auf diese Weise nicht zur Erklärung herangezogen werden. Eine Ableitung als Vizinalfläche zu  $\iota = 20$  scheint nach den Literaturangaben bei Flink 1916 und Poitevin 1919 ebenso nicht in Frage zu kommen.

Damit ist die Besprechung derjenigen Flächen beendet, die in hervorragenden Zonen liegen. Aber auch von den restlichen Flächen sind drei von mir doch häufiger beobachtet worden, so daß auch über deren Vizinalerscheinungen einiges ausgesagt werden kann.

Die Fläche  $o = \frac{1}{2}$  ist fast nie gestört und war in den vielen Fällen, in denen ich sie beobachten konnte, nur ein einziges Mal mit einer Vizinalität behaftet. Das dürfte auch der Grund sein, warum in der Literatur nie Störungen an  $o$  beschrieben worden sind. In dem einen von mir beobachteten Fall handelt es sich um eine Vizinalitätsbildung gegen die Fläche  $c$ .

Von Fläche  $n = \bar{1}$  fehlt auch in der Literatur jede Angabe über Streifung oder ähnliches. Hier konnte ich auch nur in zwei Fällen eine Vizinalität beobachten, und zwar Vizinalflächen in der Zone  $w' - m$ . Die Verlagerung der Vizinalflächen von der idealen Lage der Fläche ist wahrscheinlich in der Richtung nach  $m$  zu suchen. Der Betrag der

Verschiebung ist etwa ein Grad. Die zwei beobachteten Fälle genügen natürlich nicht, um die Behauptung allgemein aufzustellen.

Die in derselben Zone liegende Fläche  $\delta = \frac{1}{2}$  ist nach meinen beiden Beobachtungen ebenfalls in dieser Zone vizinal. Die Vizinalflächen scheinen nach beiden Seiten von der idealen Lage der Fläche — also sowohl nach  $n$  wie auch nach  $m$  — möglich zu sein. Der von den Vizinalflächen eingenommene Bereich beträgt nur einen halben Grad.

Einen Überblick über die Vizinalitäten gewährt die stereographische Projektion Fig. 14.

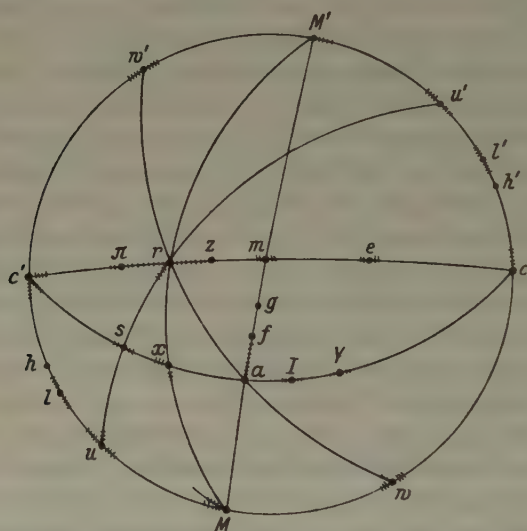


Fig. 14. Stereographische Projektion des Axinites. Die Querstriche bedeuten die Richtungen der Vizinalbildungen. Das Ausmaß ist nur annähernd gezeichnet.

Im folgenden sollen die Kenntnisse, die aus der Bestimmung der Vizinalität an den einzelnen Flächen gewonnen wurden, ausgenützt werden, um möglichst genaue Winkel und dann daraus ein gutes Achsenverhältnis zu bekommen. Grundlage für die folgenden Auseinandersetzungen ist, daß die Messungen mit dem zweikreisigen Goniometer durchgeführt wurden, und daß die Aufstellung Millers in der Abänderung von V. Goldschmidt gewählt wird.

Um sichere Winkelwerte für  $\varphi$  und  $\varrho$  zu erhalten, müssen die Kristalle möglichst genau zentriert und justiert sein. Im triklinen System ist man bekanntlich darauf angewiesen, die Prismenzone äquatorial zu stellen, da die Projektionsfläche keine kristallographisch entwickelte Fläche darstellt. Für die Genauigkeit der  $\varrho$ -Werte ist es also von aus-

schlaggebender Bedeutung, ob sich die Prismenzone auf Grund ihrer Vizinalerscheinungen genau äquatorial einstellen läßt. Diese Tatsache gilt, ganz abgesehen davon, ob die am Kopf befindlichen Flächen selbst mehr oder weniger stark vizinal gestört sind. Das ist erst eine Frage von sekundärer Bedeutung. Überblickt man zusammenfassend die Vizinalerscheinungen am Axinit, so ergibt sich folgendes Bild: Fast alle Axinite — soweit an ihnen überhaupt Vizinalität beobachtet werden kann — zeigen mindestens Vizinalbildung an Flächen der Zone  $c-M-c'$  in dieser Zone selbst. Eine Ausnahme bildet manchmal  $M$ . Dann ist noch, allerdings selten, an  $u$  und  $w$  zur Vizinalität der Grundzone eine andere Vizinalität zu sehen. Fläche  $c$  zeigt auch eine Vizinalität in der Grundzone neben zwei anderen. Es läßt sich daher die Prismenzone tatsächlich mit der an Kristallen überhaupt möglichen Genauigkeit äquatorial einstellen. Keine Rücksicht darf dabei genommen werden auf die Signale von  $M$ ; diese stehen dann beim Durchdrehen der Prismenzone links und rechts vom Fadenkreuz. Alle übrigen Vizinalen, mit Ausnahme eines schwachen seitlichen Abbiegens der Signale an  $u$  (Vizinalität nach  $s$ ) und sehr selten auch bei  $w$  (Vizinalität nach  $r$ ). Auch der eine Anteil der Vizinalen von  $c$  läuft genau durch das Fadenkreuz. Die Erscheinung, daß die Vizinalen der Grundzone so gut in der Zone liegen, ist bereits V. M. Goldschmidt 1911 aufgefallen, er schreibt auf S. 452: »die Vizinalen dieses Zonenstückes, nämlich  $c'-u$ , liegen stets sehr genau in dieser Zone«. Solche Kristalle, bei denen also eine Einstellung auf diese Weise möglich ist, liefern sicher möglichst einwandfreie  $\varrho$ -Werte.

Anders gestaltet sich die Möglichkeit, gute  $\varphi$ -Werte zu erhalten. Um das zu erreichen, muß ein einwandfreier Ausgangspunkt in der Grundzone gesucht werden. Die Untersuchung der Vizinalen in der Grundzone zeigt, daß ohne weiteres keine dieser Flächen dazu verwendet werden kann, da alle diese Flächen selbst in der Grundzone vizinal sind.  $M$  fällt auch aus der Betrachtung heraus, weil es schief zur Grundzone vizinal ist. Um trotzdem einen einwandfreien Ausgangspunkt zu erhalten, hilft nur eine andere Tatsache, zu der auch schon Andeutungen in der Literatur vorhanden sind. Ohne daß eine Stellung genommen werden muß zu der Frage der Auffassung der Vizinalenbildungen und ohne einer der beiden Auffassungen den Vorzug zu geben, kann doch in den beiden heute einander gegenüberstehenden Deutungen das für den vorliegenden Fall Gemeinsame benützt werden. Man kann mit Kalb 1932 die in seinem ersten Leitsatz ausgesprochene Behauptung, daß an den Kristalloberflächen die Flächenlagen mit einfachen rationalen Indizes (Grundflächen) im allgemeinen durch Flächenlagen mit komplexen rationalen



Indizes (Vizinalflächen) als Wachstumsflächen vertreten werden, annehmen. Dann aber wird im zweiten Leitsatz zugegeben, daß an kleinen Kristallflächen die Vizinalflächen sich der Grundfläche so nähern, daß praktisch, d. h. also besonders für die Messung, angenommen werden kann, die Grundfläche ist als Wachstumsfläche ausgebildet. Man kann aber auch mit Parker 1932 annehmen, daß die Oberflächenerscheinungen akzessorisch sind und durch Retrogression eines zur Grundfläche parallelen Schichtenbaues entstehen. Auch bei dieser Auffassung ist die Möglichkeit offengelassen, daß es an Flächen, besonders natürlich an kleinen Flächen, zu keinem akzessorischen Schichtenbau kommt, d. h. daß die Fläche praktisch frei ist von Oberflächenerscheinungen, die die Messung stören können.

Aus diesen Überlegungen heraus habe ich daher nach Kristallen gesucht, an denen  $c$  möglichst klein ausgebildet ist und keine irgendwie geartete sichtbare Vizinalität zeigt. Das war naturgemäß nur an sehr kleinen Kristallen zu erwarten, durchschnittlich unter 1 mm Größe, und wurde an solchen Kristallen auch gefunden.

Aus der Einzelbeschreibung der Flächen ist zu ersehen, daß in der Grundzone keine Fläche vorhanden ist, die genügend wenig vizinal ist, um einen guten Winkelwert zu liefern. Man ist also bei der Bestimmung guter Winkel nur angewiesen auf Flächen, die nicht der Grundzone angehören. Die Grundzone liefert so nur die Einstellung und den Ausgangspunkt für die  $\varphi$ -Werte. Unter diesen Voraussetzungen sind zur Bestimmung der Konstanten drei Flächen außer der Grundzone notwendig. Das müssen natürlich relativ häufige Flächen sein. Als Forderung für diese Flächen ist notwendig, daß sie möglichst arm bzw. im meßbaren Fall frei von Oberflächenerscheinungen sind. Dabei weise ich auf die Bemerkung hin, die bei Fläche  $c$  gemacht wurde. Die Erfahrung hat gezeigt, daß dazu die häufigste Fläche  $r$  vollkommen unbrauchbar ist. Mit Ausnahme von einigen Kristallen von Aarvold sind an dieser Fläche die Vizinalitäten sehr stark entwickelt. Als gut verwendbare Flächen erwiesen sich die auch relativ häufigen Flächen  $x$ ,  $a$  und  $o$ .  $s$  lieferte ebenfalls recht gute Werte, aber das größere Gewicht ist auf die Werte von  $a$  zu legen; zur Kontrolle läßt sich  $s$  sehr gut verwenden.

Es ist klar, daß solchen Anforderungen hinsichtlich der Ausbildung der Kristalle nur ganz wenige Individuen entsprechen werden, ferner daß an einem Kristall wohl nie Grundkreis und alle Flächen gut meßbar sind. Daher sind an folgenden Kristallen wohl alle Grundzonen gut, aber die eventuellen schlechten Flächen  $x$ ,  $a$ ,  $s$  und  $o$  nicht angeführt. In folgender Tabelle sind die Winkel an Kristallen, die diesen Anforderungen entsprechen, aufgestellt. Wie ersichtlich, konnten Verschiedenheiten

hinsichtlich des Fundpunktes nicht beobachtet werden. D. h. eventuelle Verschiedenheiten liegen innerhalb möglichen Beobachtungsgenauigkeit<sup>1)</sup>.

Die errechneten Mittelwerte sind einfach durch unbedingte Ausgleichung entstanden. Die mittleren Fehler sind durchschnittlich von der Größe 2 bis 3 Minuten. Eine größere Genauigkeit ist meines Erachtens überhaupt nicht zu erreichen<sup>2)</sup>. Auf Grund dieser Messungen

	<i>s</i>		<i>x</i>		<i>a</i>		<i>o</i>		
	$\varphi$	$\varrho$	$\varphi$	$\varrho$	$\varphi$	$\varrho$	$\varphi$	$\varrho$	
1			138° 47'	59° 35'	104° 10'	49° 10'			Thum
2					104° 5'	49° 3'			Andreasberg
3			138° 52'	59° 36'					Piemont
4			138° 52'	59° 33'	104° 8'	49° 10'			»
5			138° 47'	59° 36'	104° 5'	49° 12'			»
6	153° 54'	68° 33'	138° 53'	59° 34'	104° 8'	49° 10'			Lieserschlucht
7			138° 46'	59° 35'	104° 7'	49° 6'			»
8	153° 50'	68° 34'					53° 52'	31° 14'	Kongsberg
9			138° 54'	59° 37'	104° 13'	49° 10'	53° 55'	31° 14'	»
10			138° 55'	59° 33'					»
11	153° 48'	68° 32'	138° 50'	59° 34'	104° 14'	49° 6'	53° 52'	31° 13'	»
12	153° 54'	68° 32'	138° 50'	59° 37'	104° 9'	49° 10'	53° 54'	31° 13'	Bourg d'Oisans
13	153° 50'	68° 31'	138° 51'	59° 34'	104° 4'	49° 10'	53° 49'	31° 17'	»
14			138° 52'	59° 38'	104° 7'	49° 9'	53° 51'	31° 16'	»
15	153° 51'	68° 33'	138° 53'	59° 35'	104° 9'	49° 7'	53° 51'	31° 14'	»
16	153° 48'	68° 37'	138° 49'	59° 40'	104° 10'	49° 11'	53° 53'	31° 13'	»
17			138° 46'	59° 32'	104° 5'	49° 8'			»
Mittel	153° 51'	68° 33'	138° 50'	59° 35'	104° 8'	49° 9'	53° 52'	31° 14'	
mittl.									
Fehler	± 2'	± 2'	± 3'	± 2'	± 3'	± 2'	± 2'	± 2'	

lassen sich die besten Winkelwerte unter den in den Handbüchern üblichen nachweisen. Am besten geschieht das durch einen Vergleich, indem man aus den Winkelwerten der Literatur die entsprechenden  $\varphi$  und  $\varrho$  für die Flächen  $x$ ,  $s$ ,  $a$  und  $o$  errechnet. Dadurch ermöglicht man einen direkten Vergleich mit meinen Messungen, ohne erst einen Umweg über die Konstanten machen zu müssen. Die meistgebrauchten Winkelangaben und Berechnungen der ihnen entsprechenden Konstanten stammen von:

Schrauf, der die nur wenig verschiedenen Winkel von DesCloiseaux 1862 und Rath 1866 benützte (bei Schrauf 1870 S. 719 ist in der Kolonne Rath ein Druckfehler: dort soll es heißen 22° 10' statt 20° 10') und von

1) Vgl. dazu Aminoff 1919.

2) Vgl. dazu W. Faber, Zur Kenntnis des Rotnickelkieses, Z. Kristallogr. 84 (1933) 411.

Miller, dessen Werte auch von V. Goldschmidt, Winkeltabellen (und auch Index, aber in veränderter Aufstellung) benützt worden sind.

In neuester Zeit haben Goßner und Reichel 1932 versucht, auf Grund eigener Messungen ein neues Achsenverhältnis aufzustellen. Auch ihre Messungen wurden zum Vergleich herangezogen. Folgende Tabelle gibt das Ergebnis dieses Vergleiches.

	Heritsch		Miller 1852		Schrauf 1870		Goßner u. Reichel 1932	
	$\varphi$	$\varrho$	$\varphi$	$\varrho$	$\varphi$	$\varrho$	$\varphi$	$\varrho$
$x$	$138^\circ 50' \pm 3'$	$59^\circ 35' \pm 2'$	$138^\circ 48'$	$59^\circ 36'$	$138^\circ 57'$	$59^\circ 37'$	$138^\circ 27'$	$59^\circ 24'$
$a$	$104^\circ 8' \pm 3'$	$49^\circ 9' \pm 2'$	$104^\circ 4'$	$49^\circ 10'$	$104^\circ 22'$	$49^\circ 8'$	—	—
$s$	$153^\circ 51' \pm 2'$	$68^\circ 33' \pm 2'$	$153^\circ 49'$	$68^\circ 32'$	$153^\circ 54'$	$68^\circ 33'$	$153^\circ 28'$	$68^\circ 16'$
$o$	$53^\circ 52' \pm 2'$	$31^\circ 14' \pm 2'$	$53^\circ 49'$	$31^\circ 19'$	$53^\circ 58'$	$31^\circ 10'$	—	—
$\lambda$	$90^\circ 8'$		$90^\circ 5'$		$90^\circ 4\frac{1}{2}'$			
$\mu$	$97^\circ 51'$		$97^\circ 46'$		$97^\circ 50'$			
$\nu$	$102^\circ 30'$		$102^\circ 30'$		$102^\circ 44'$			
$p_0$	1,2811		1,2810		1,2804			
$q_0$	0,9905		0,9915		0,9896			
$h_0$	0,9901		0,9903		0,9901			

Daraus folgt, daß die besten Winkelwerte Miller 1852 hat. Die kleinen bestehenden Differenzen liegen fast durchweg innerhalb der von mir festgestellten Grenzen (ausgenommen nur  $\varphi_a$  und  $\varrho_o$ ). Daher sind auch die Konstanten aus Millers und meinen Werten fast vollkommen gleich. Praktisch könnten die kleinen Unterschiede vernachlässigt werden, so daß also die von sehr vielen Autoren adoptierten Werte Millers durch meine Messungen eine Bestätigung erfahren haben.

Weniger gut brauchbar sind die Werte Schraufs 1870. Hier bestehen ganz bedeutende Differenzen, so besonders bei  $\varphi_x$ ,  $\varphi_a$ ,  $\varphi_o$ , die weit jenseits der zuzugebenden Fehler liegen. Das wirkt sich natürlich auch in den Konstanten aus. Man wird wohl die Schraufschen Werte zugunsten der Werte Millers zu verlassen haben.

Ähnlich sind bei den nach Goßner und Reichel 1932 angegebenen Werten die Differenzen so groß, daß es sich erübrigte, noch weitere Werte zu berechnen. Diese Werte sind wohl dadurch zustande gekommen, daß Goßner und Reichel ihre Fundamentalwinkel aus sehr stark vizinalen Zonenstücken entnommen haben, nämlich etwa  $c:u$  und  $u:r$ .

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Graz.

Eingegangen den 10. Januar 1937.

# X-Ray Diffraction Studies of two-micron Fractions of some Genetic Soil Profiles.

By G. L. Clark, F. F. Riecken, and D. H. Reynolds,  
Chemistry Department, University of Illinois.

## Introduction.

An interpretation of the genetic soil profile is, in most cases, very difficult and incomplete. The information so difficult to secure is an evaluation of the nature of the fine fraction of the soil. The determination of the mineralogical makeup of the inorganic part of this fine fraction is very necessary for the present day researches on products and processes of soil weathering. Since the X-ray diffraction method of mineralogical analysis is known to be of great value in the study of mixtures of crystalline substances, and since it has been shown that the inorganic colloid portion of the soil is predominately crystalline, this method would be expected to yield considerable information concerning the mineralogical composition of the various horizons of the soil profile. With this idea in mind, the authors have made X-ray diffraction studies on the 2-micron fractions (upper limit of fraction is 2 microns, but henceforth designated as 2-micron sample or fraction) of several distinct genetic soil profiles of Saskatchewan, Canada.

## Origin of Samples.

The authors were able to secure the 2-micron samples separated in a mechanical analysis study of several representative soil profiles of Saskatchewan. The method of separation used was a modification of the Robinson pipette method (9). In addition to these samples, two 2-micron samples, which have a possible relationship to the parent material for some of the solonetz soils of Saskatchewan, are included.

Among the specimens used to prepare reference patterns for aid in identifying the constituents of the soil colloids were samples of the pure minerals biotite and muscovite (micas), quartz, calcite, kaolinite, halloysite, attapulgite, montmorillonite, and a series of fractionated 1-micron samples (see (1)), the latter being kindly furnished by Mr. R. H. Bray of the Agronomy Department, University of Illinois. Sample 14037C is, according to the method of fractionation, the coarse material of the 1-micron sample, and 14037S is the smallest size separated, probably being less than 0.06 micron in particle size.

## Description of Soil Profiles.

A description of the soil profiles, from which the 2-micron samples used in this study were extracted, appears in Table I. The four major soil zones of Saskatchewan, as discussed by Joel (4), have three representatives here. The Waitville, Lloydminster and Haverhill profiles were developed from undulating to gently rolling glacial till loam. The Eatonia has a parent material of mixed origin, possibly a pre-glacial shale mixed with glacial debris. The relation of parent material to the solonetz soils of Southwestern Saskatchewan has been discussed in a Soil Survey Report (8).



Table I.

Horizon	Depth	Color	Structure, Texture, etc.
Eatonia Profile: Brown Soil (Solonetz-Soloti) Undulating Loam			
A <sub>1</sub>	0 — 3"	Dark brown to dark gray brown	Fine, crumbly to very thinly layered.
A <sub>2</sub>	7 — 9"	Light gray brown	Distinctly layered, easily pulverized.
B <sub>1</sub>	9 — 13"	Dark coffee brown	Tough. Many roots with flattened effect, which are concentrated on outside of columnar structure.
B <sub>2</sub>	13 — 18"	Lighter brown than above	Not as compact as above horizon, but same general columnar structure.
C	36"+	Dark gray	Lime present.
Haverhill (Mantario) Profile: Brown Soil Zone (Glacial Till Loam)			
A <sub>1</sub>	0 — 3"	Gray brown	Slightly layered. Hard cube clods.
A <sub>2</sub>	3 — 7"	Brown to copper brown	Upper part a hard spike clod.
A <sub>3</sub>	7 — 11"	Same as above	About same as above.
B <sub>1</sub>	11 — 12½"	Darker than above	Lower end of spike clod. Alkalinized zone.
B <sub>2</sub>	12½" — 28"	Gray to blue-gray	Lime zone. Some ferric and lime splotches. Mottled.
C?	28 — 36"	Grayish	Lime zone.
Lloydminster Profile: Dark Park Soil Zone. Undulating Till			
A <sub>1</sub>	0 — 4"	Dark (gray) black	Friable, quite easily broken to soft granules.
A <sub>2</sub>	8 — 16"	Dark brown	Long, cloddy.
B <sub>1</sub>	16 — 26"	Brown	Long, cloddy.
B <sub>2</sub>	26 — 38"	Gray layer	Salt splotches. Lime layer.
C	38"+	Grayish	Lime present.
Waitville Profile: Gray-forest (Podsol). Undulating Till			
A <sub>1</sub>	1½ — 3"	Ashy gray to gray	Structureless, easily pulverized. Some lamination.
B	7 — 19"	Brown to coffee brown	Hard. Coarse granular, somewhat columnar.
C	8'	Grayish	Lime present. Parent material.

Regina Clay: Dark Brown Soil Zone. Heavy Clay, Lacustrine

The Regina profile shows very little structure variation.

Very heavy clay. Post-glacial Lake Regina.

Chemical and physical data are available for the samples studied here, and will be presented at a later date in a publication from the University of Saskatchewan.

### X-ray Diffraction Technique.

For most of the studies to be reported her, the specimens were mounted in very thin walled pyrex capillaries, of 0.04 cm. outside diameter, at the center of a circular diffraction camera of 6.41 cm. radius. In some of the later work the sample was pressed into the shape of a wedge and mounted so that the X-ray beam passed through the tip of the wedge which was placed at the center of the circular camera. This technique eliminated excessive absorption and scattering effects by the glass of the capillary, and gave sharper lines against a clearer background, allowing better resolution of close lines and more certain identification of the constituents of the specimens.

The specimens were irradiated with the unfiltered beam from a Philips Metalix fine structure research tube with copper anode, mounted in the Hayes X-ray spectograph. The beam was defined by a series of 0.075 cm. (0.030 inch) lead pinholes.

### Method of Analysis of Diffraction Data.

The large number of constituents present in the 2-micron soil fractions makes it very difficult to evaluate the diffraction data. As the complete interferences for any mineral were rarely present, it was necessary to use certain characteristic persistent lines for identification. The technique used in this study is essentially the same as that employed by Nagelschmidt (6) and Jacob et al (3). Table II lists the characteristic interferences used in this study to establish the presence of a mineral in the specimens.

Table II. Interferences used to Identify Minerals  
Listed Below.

Mineral	Spacing in Å
Quartz	4.25, 3.336
Mica	3.32, 1.985; also 4.45, 1.50, 2.60, etc.
Calcite	3.03
Beidellite	4.45, 2.60, 1.69, 1.50
Kaolinite	7.12, 3.52
Montmorillonite	15.5 + beidellite spacings listed above
Muscovite	10.0 + spacings listed for mica above.

The relative position of the strong calcite and quartz interferences is illustrated by Fig. I, 1 and 2. A comparison of Fig. I, 2 and 3, shows

how the identity of quartz in a specimen is established. Fig. I, 6 illustrates the 3.32 and 1.985 Å spacings of the micas, and in this study these interferences have been used to establish the presence of the mica.

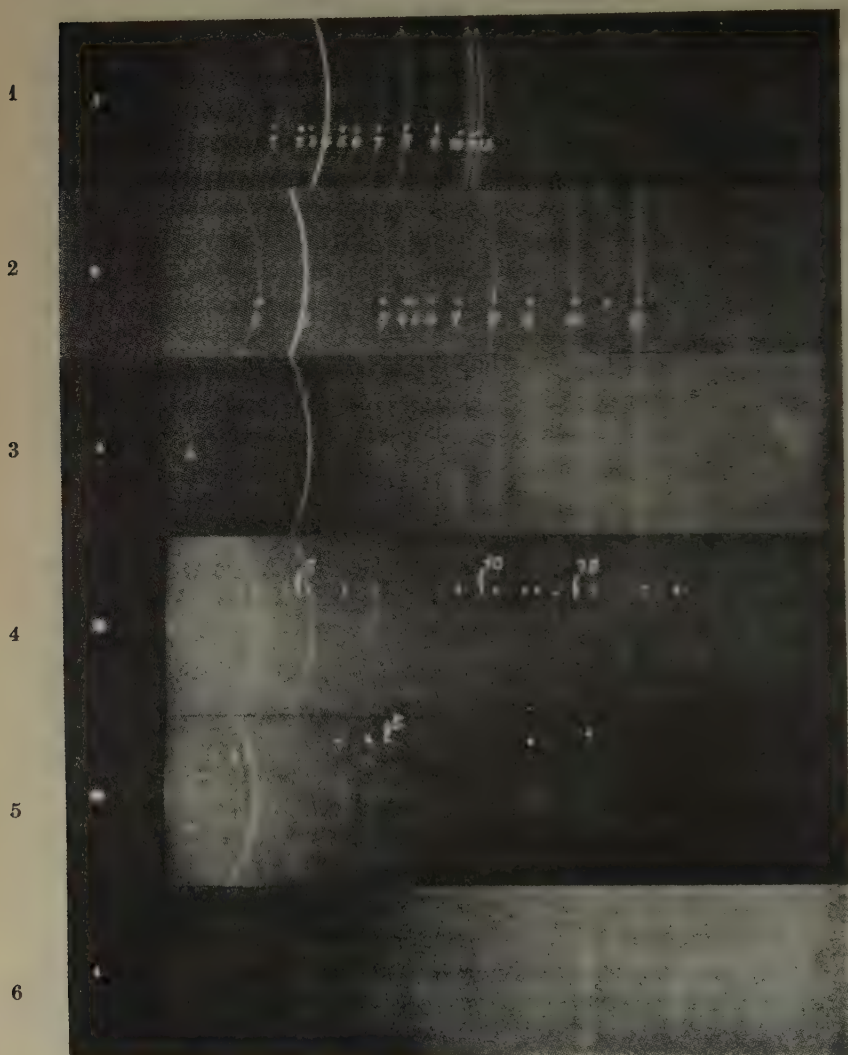


Fig. 1.

1 (calcite), 2 (quartz), 3 (14083 C), 4 (14037 C), 5 (14037 S), 6 (composite of 88% 14037 S + 12% muscovite).

Fig. 5 demonstrates the efficiency of the fractionating technique (see (1)), and the absence of quartz is proven by absence of the  $3.336\text{\AA}$  interference.

Many of the silicate minerals as halloysite, muscovite, biotite, kaolinite, montmorillonite and other related minerals have ( $hk0$ ) spacings which are identical or very nearly so. Jacob et al. (3) list the (110), (130), (240), (330) and (260) interferences as being common to the above minerals. In Table II the pattern for 14037 S, called beidellite in the table for lack of a more certain designation, shows the presence only of the above ( $hk0$ ) interferences, but without definite basal interferences it is impossible to establish its identity as a unique clay mineral. A close study of Fig. II illustrates the relation of the ( $hk0$ ) interferences for 14037 S and some other minerals. Jacob et al. (3) have used the second and fourth orders ( $7.12\text{\AA}$  and  $3.52\text{\AA}$ , respectively) of the basal ( $00l$ ) plane to identify kaolinite, a precedent followed in this study (Fig. II, 12). The  $15.5\text{\AA}$  spacing (Table II) is considered to be due to montmorillonite, although the swelling criterion of Hoffmann (3) was not used.

Table II lists both muscovite and mica. These have the same ( $hk0$ ) interferences, but the camera used in the earlier part of this study did not record spacings of  $10\text{\AA}$  or above. In these patterns the stronger muscovite lines other than the  $10\text{\AA}$  spacing, will be indicated by the term mica. In later work the camera was modified so that spacings up to  $30\text{\AA}$  could be registered. Muscovite could then be identified with certainty.

Table III gives an evaluation of the interferences present in the diffraction patterns for the 2-micron fractions of the profiles previously described. A percentage estimation of any of the constituents was not attempted, but the relative amounts present may be taken to be roughly proportional to the relative densities of the interferences. The legend, strong — medium — weak — faint — very faint, is used to evaluate the amount of any constituent. Absence is indicated by zero, doubtful by (?).

Table III. Minerals Present in  $2\mu$  Soil Fractions.

Horizon	Quartz	Calcite	Kaolinite	Beidellite	Mica
Eatonia Profile					
$A_1$	Strong	0	0	Present	?
$A_3$	Strong	0	V. weak	"	V. weak
$B_1$	Medium	0	0	"	V. weak
$B_2$	Weak	0	?	"	Weak
$C$	Strong	Weak	Medium	"	Weak



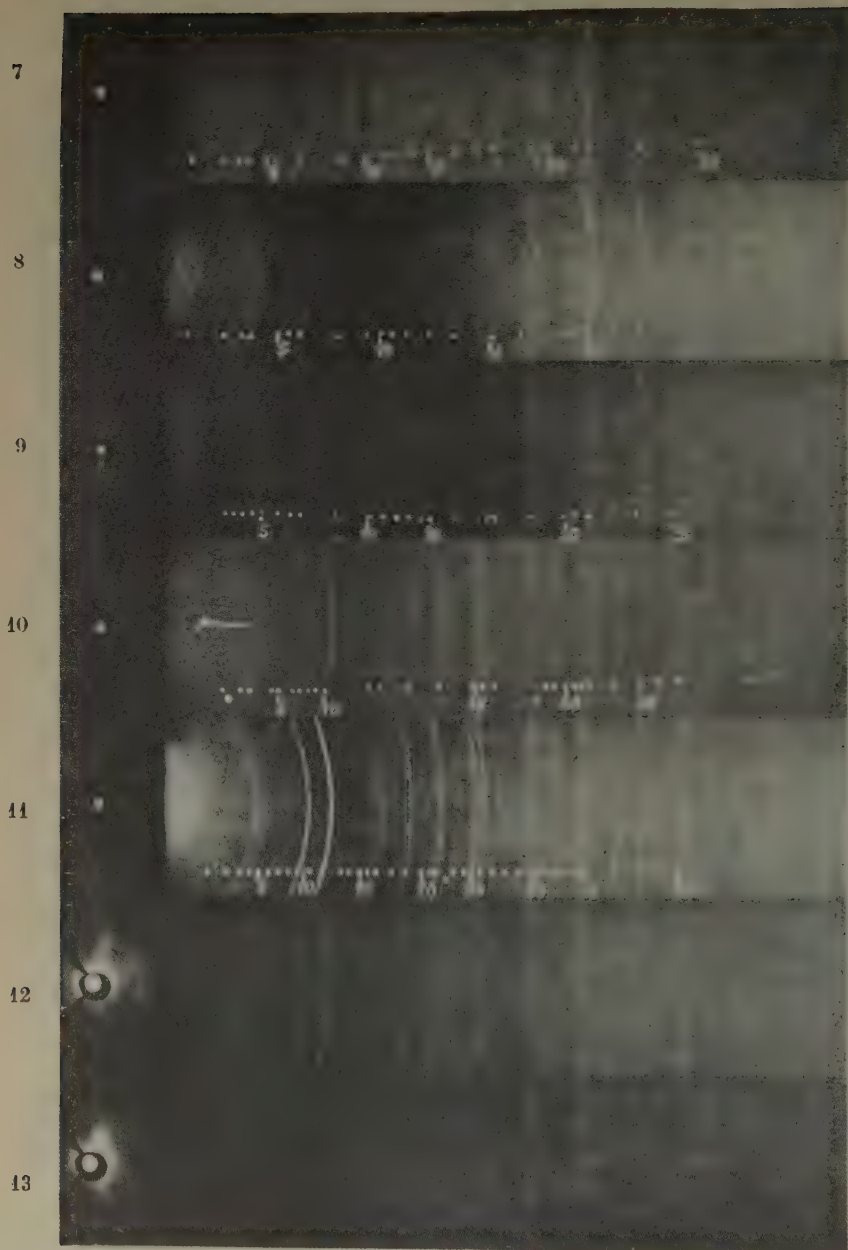


Fig. 2. 7 (biotite), 8 (muscovite), 9 (14037 *S*), 10 (Wyoming bentonite), 11 (Attapul-gas montmorillonite), 12 (kaolinite), 13 (halloysite var. indianite).

## Haverhill Profile

$A_1$	Medium	0	0	Present	V. weak
$A_2$	Med. weak	0	?	»	Weak
$A_3$	Weak	Strong	?	»	Medium
$B_1$ +	Weak	V. strong	?	»	Medium
$B_2$					
$C$	Medium	V. strong	Faint	»	Weak

## Lloydminster Profile

$A_1$	Weak	0	0	Present	Weak
$A_2$	Weak	0	Weak	»	Weak
$B_1$	Medium	0	V. weak	»	Faint
$B_2$	Weak	Strong	?	»	V. weak
$C$	Medium	Strong	Weak	»	V. weak

## Waitville Profile

$A_1$	Medium	0	V. faint	Present	Faint
$B_1$	Weak	0	V. v. faint	»	?
$C$ (8 ft.)	Weak	Medium	??	»	Medium

## Regina Clay

$A_1$	Weak	Weak	??	Present	V. faint
$B_1$ (?)	Weak	Med. weak	?	»	Faint
	Med.				
$C$ (?)	Medium	Medium	?	»	Faint

In an earlier part of this paper it was mentioned that some  $2\mu$  specimens were analyzed by diffraction in which a camera was used, that allowed spacings up to about  $30\text{ \AA}$  to be recorded. Table IV lists a number of the  $2\mu$  soil and "deep well" fractions which were investigated using the above arrangements.

Table IV. Specimens in which longer Spacings were available.

Specimen	Spacing in $\text{\AA}$	Intensity	Mineral Due To
Lloydminster $C$	15.5	Strong	Montmorillonite
Lloydminster $A_1$	15.5	?	»
Waitville $C$	15.5	Medium	»
Waitville $B_1$	15.5	V. faint	»
Haverhill $C$	15.5	Faint (diffuse)	»
Haverhill $B_1$	15.5	?	»
Haverhill $C$	10.0	Faint	Muscovite (sericite (7))
Haverhill $B_1$	10.0	?	»
Eatonia $C$	10	Faint	»
Eatonia $B_1$	10	V. diffuse	»
Deep well (24)	10	Weak (diffuse)	»

14

15

16

17

18

19

20

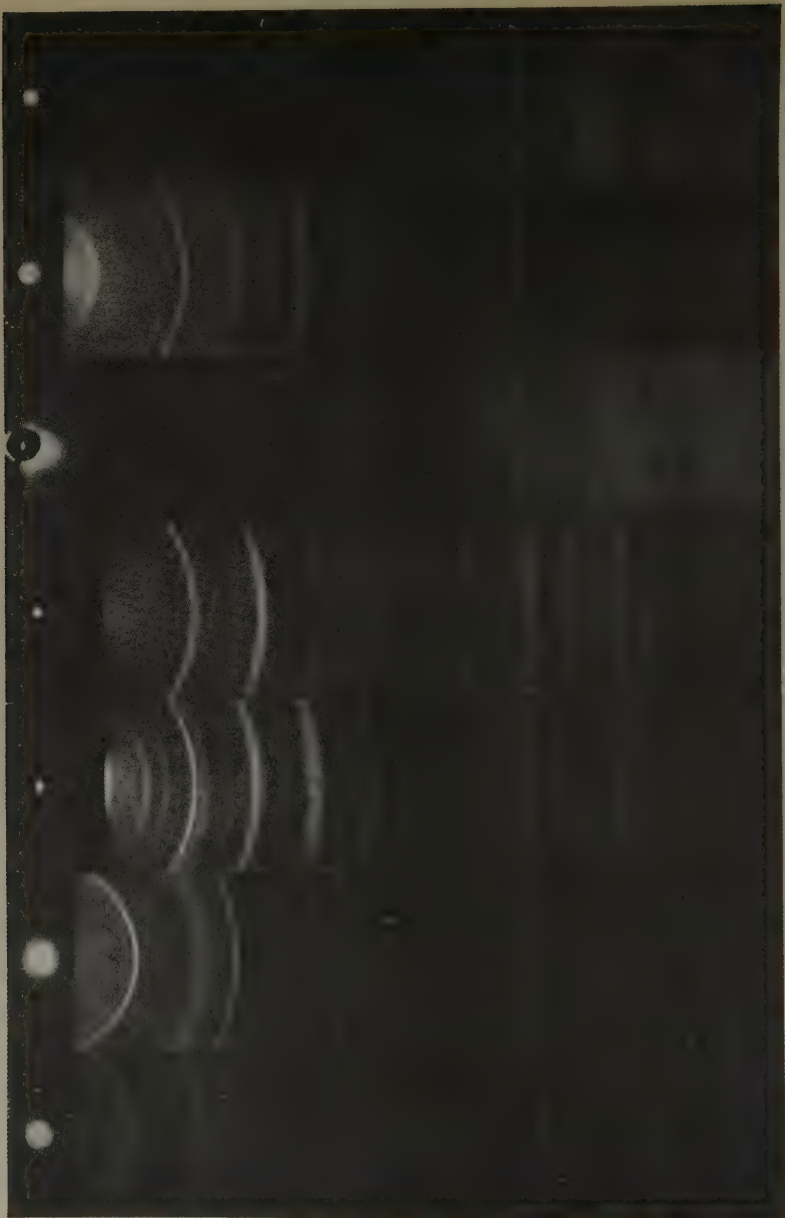


Fig. 3. 14—18 (Lloydminster  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $C$  respectively), 19 (Lloydminster  $C$ ),  
20 (Waitville  $C$ ).

The procedure used in the mechanical analysis (9) of these soils requires electrolytes in the wash solution for removing the oxidizing agent. In several of the 2-micron fractions separated, considerable quantities of electrolyte are present. The Lloydminster  $A_1$ , Fig. III, 14, illustrates the occurrence of these electrolytes (line Nos. 1, 8, and 16).

The constituents listed in Tables III and IV are those whose presence in the  $2\mu$  fractions has been established according to the method outlined in preceding paragraphs. It is by no means definite that there are no other constituents in the samples for a certain concentration of a crystalline material is necessary before interferences are recorded in the diffraction pattern. Therefore, the crystalline constituents listed as present in the specimens are only those which were present in at least sufficient concentration to cause interferences by diffraction.

### Discussion.

The evaluation and interpretation of the diffraction data secured in this study must be made with considerable precaution. This is true on the one hand because the diffraction technique available for researches on clay minerals has not developed to its fullest as yet; there also exist relatively large uncertainties as to characteristic crystal structure for many minerals, which up to recently were considered unique and in many cases pure minerals. Furthermore, this study has dealt with relatively few profiles, and these from comparatively local environment, and about which information of many kinds is as yet in the embryonic state. Therefore, the interpretation of the diffraction data must be made with these reservations, although there are many suggestions of important implications, which certainly must be given due consideration in a further study of the genetic soil profiles of their environment.

#### 1. Mineral Constituents in the $2\mu$ Samples.

The mineral constituents in the  $2\mu$  fractions are quite variable for the profiles. The Lloydminster profile, as illustrated by patterns (Fig. III, 14—19), shows how the constituents vary for the various horizons and sub-horizons. A generalized summary for these 2-micron samples is given in the following:

Quartz. — Profiles which have distinct eluvial horizons (Waitville and Eaton) indicate a slight accumulation of quartz in the upper solum. The Regina clay soil has a uniform, but only medium quartz content of the 2-micron fractions.



Calcite. — This mineral is present in the  $2\mu$  fractions separated from the lime accumulation zones, and also from the parent material samples (Waitville 8 ft., Lloydminster 38"). The Regina clay specimens had weak calcite interferences, even in the surface sample. The Eatonia profile samples showed no calcite interferences except in the 36" fraction. A striking demonstration of the presence of calcite in the  $2\mu$  fraction separated from a lime accumulation zone is afforded by the Lloydminster, Fig. III, 17, where line No. 10 ( $3.03\text{\AA}$ ) is due to calcite.

Kaolinite. — The interferences for this mineral are very variable for the 2-micron horizon fractions. In many specimens these are only very weak or doubtfully present. The Lloydminster has definitely larger concentrations in the  $A_2$  and  $B_1$  horizons (Fig. III). Most of the  $C$  horizon samples have kaolinite interferences, and one might suppose this mineral is present in the parent material. However, the absence of kaolinite in most surface horizons, its presence in doubtful amounts at 8 ft. in the Waitville (Fig. III, 20), the concomitant increase of kaolinite with decreasing mica in the Lloydminster upper solum, led to the conclusion that kaolinite is a product of weathering in these soils. Further studies which would give a consideration to this opinion would be desirable, and would add to knowledge of the soil forming processes in the locality of these profiles.

Mica. — The interferences taken to indicate the presence of mica minerals seem to be more intense in the profiles which are more immature (morphologically) as the Haverhill and partially the Lloydminster. In general, it is indicated that the 2-micron fractions, which are from profiles which have more distinct horizon development, have the weaker mica interferences. This is especially true for the upper solum horizons.

Beidellite, Montmorillonite and Muscovite. — While montmorillonite is considered as giving rise to the  $15.5\text{\AA}$  interference, and muscovite the  $10\text{\AA}$  interference, both minerals have the ( $hk0$ ) interferences which have been ascribed to beidellite in this study. The beidellite has been considered to be present in every case where the ( $hk0$ ) interferences (3) are recorded even though the  $15.5\text{\AA}$  and  $10\text{\AA}$  spacings are also in the diffraction pattern. Table III shows that clay minerals with ( $hk0$ ) interferences are present in all the 2 fractions examined. In Table III this has been designated, as previously stated, as beidellite. However except for the specimens listed in Table IV, it is not possible to state what the nature of the clay mineral, which is characterized by the ( $hk0$ ) interferences, is.

Table IV lists the 2-micron fractions which were analyzed by the

diffraction method whereby it was possible to have recorded up to  $30\text{\AA}$  spacings. The  $10\text{\AA}$  spacing which is being used to indicate a muscovite type of mica mineral may in reality be from a mineral quite unlike muscovite (7), but for convenience the terminology, as stated above is being adopted in this study. The reason that this  $10\text{\AA}$  spacing may be due to other than a pure muscovite mineral is that this interference in this study was first observed in the "deep well" 2-micron fraction (Table IV); this specimen was fractionated from a sample "deep well" boring and is possibly of pre-glacial shale origin; this being true, it is entirely possible that the  $10\text{\AA}$  interference is due to a muscovite-sericite (7) type of mineral rather than a pure muscovite.

The  $15.5\text{\AA}$  spacing, due possibly to montmorillonite, and henceforth so taken, adds another possibility to the list of clay minerals which may be in the  $2\mu$  fractions. It is interesting to note at this point that it is the parent material samples (*C* horizons) which have the montmorillonite or muscovite interferences. There is very strong evidence to indicate that in the upper profile (*A* and *B*) the montmorillonite and muscovite are weathering in such a manner that their basal ( $00l$ ) interferences are not recorded in the diffraction patterns or at any rate, are very, very weak and diffuse (Table IV). In fact, for profile horizon samples taken, for instance, from, the Eatonia B, and Waitville, it is quite impossible to distinguish other than ( $hk0$ ) interferences common to clay minerals and many micas, and the stronger quartz lines. Fig. I, 4 and Fig. II, 9 illustrate this. There is, then, in the 2-micron fractions, very strong indication that the clay mineral present as the so-called soil colloid, formed in the profile is characterized by a diffraction pattern having ( $hk0$ ) interferences. This is more specifically true for the upper horizons. This type of soil colloid, characterized by having no basal interference, seems to form in these profiles, regardless of whether the parent material had predominately montmorillonite or a muscovite-sericite type of clay mineral.

However, it must not be concluded that it is possible to state that the beidellite, as called in this study, is a unique mineral. Kaolinite, montmorillonite and the muscovite basal interferences are recognized as being present in some of the 2-micron fractions. If these three minerals lose their property of giving basal interference on a diffraction pattern, it is scarcely possible to exclude one of them and not the other two, also. In other words, there is no criterion available to deny the existence of quite a number of minerals in the soil colloid, but neither is it possible to deny that the soil colloid would be an entity, characterized by ( $hk0$ ) interferences in a diffraction pattern.

## 2. The Genetic Profile.

In this study a solonetz, a brown prairie soil, a gray-forest (podsol-like) and a dark park (chernozem-like) soil profiles are considered as four distinct genetic soil types. The first two of the above are developed under the semi-arid climatic conditions of southwestern Saskatchewan, while the latter two have sub-humid temperate climate the central part of the Province. The Eatonia (solonetz) and Haverhill (Brown Prairie) have, for all practical purposes, similar climatic environment, but the solonetz soils of the region in which these two profiles are developed, have been considered to be associated with an environment in which parent material is very important (8). The two "deep well" specimens referred to earlier in the paper were considered as being of material similar to that which constitutes the parent material of the solonetz soils of southwestern Saskatchewan. Table V gives the results of the diffrac-

Table V. Diffraction Data for "Deep Well" 2 Micron Samples.

Sample No.	Quartz	Calcite	Kaolinite	Beidelite	Muscovite (40 Å)	Montmorillonite
24	Strong	V. weak	Faint	Present	V. weak	?
31	Strong	?	Faint	Present	V. weak	?

tion analysis for the "deep well" 2-micron fractions. The information in the table concerning these two samples which is most interesting is the absence of montmorillonite and the presence of the muscovite (40 Å spacing). Furthermore, these specimens have only weak or faint calcite interferences in the diffraction patterns. In general, the diffraction data coincide with those of the Eatonia *C* specimen, and this is especially true of the basal interferences. It is quite reasonable to assume that the Eatonia solonetz is indeed derived from material which constitutes the "deep well" samples. Then, if the solonetz parent material were quite low in calcite, and the soil material is already quite highly weathered (this is indicated by the diffraction interferences for the Eatonia *C*), the movement of colloidal material within the profile could commence quite early in the history of the soil. The Haverhill profile seems to have in part a parent material common to the Eatonia (Table IV) and also material with similar characteristics as the Lloydminster and Waitville profiles. This material in the Haverhill not common to the Eatonia is in the form of higher calcite, more unweathered primary minerals and montmorillonite. The colloidal movement, or horizon development, would be retarded in the Haverhill



as compared to the Eatonia. Further studies must be made to obtain a more complete picture of the relation of the parent material as an environmental factor in these solonetz soils.

The effect of vegetation on the weathering of the 2-micron fraction of the Waitville has expressed itself in such a manner that the diffraction interferences of the mica are less intense. An inspection of Table III gives the relation between the Waitville, a podsol-like soil, and the Lloydminster, a chernozem, as regards the mica lines, kaolinite, etc. The evaluation of the data must be made with certain precautions, but the timber vegetation appears to have hastened weathering of the 2-micron fraction and favored the movement of colloid material, including the kaolinite.

The Lloydminster profile data (Fig. III, 14—19) indicate that kaolinite is a product of weathering for the environment of this profile. The morphological description does not indicate that colloid movement has occurred to any great extent. An examination of Fig. III will illustrate that there has been considerable weathering in the upper solum (see Table III also). Bray (2) has shown that considerable colloid may be formed, and this in neutral, or nearly so, medium before any movement within the profile may necessarily occur. This seems to apply to the Lloydminster profile, too.

### 3. Importance of the 2-Micron Fraction.

The number of constituents present in the 2-micron fraction will necessarily invalidate its use in many respects. This will be especially true for any such commonly used expressions as  $SiO_2/R_2O_3$  ratios; for soils which are high in calcareous materials the presence of the calcite causes an error if the 2-micron fraction is taken to represent the clay content of the soil—this error will follow especially if the method employed for the mechanical analysis is the same as used for the profiles in this study. The mineral complexity of the fine fraction of the soil presents a problem of great magnitude and it is certain that no fraction of the soil, no matter what the particle size limits are, will be entirely free of considerable heterogeneity of constituent composition. Marshall (5) has adequately discussed the nature of the complexity of the fine fraction of the soil and states that “the ratio of the silica to sesquioxides does not necessarily indicate even roughly the predominant clay type”, and that “from the mineralogical viewpoint, therefore, the ratio of silica to sesquioxides is largely meaningless as a criterion by which clays may be characterized. Bray (1) (2) has used with considerable success the frac-



tionation of the 1-micron soil material in a maturity series study. In this study it has been shown that the 2-micron fractions of a genetic soil profile give very valuable information.

### Acknowledgements.

The authors wish to acknowledge their indebtedness to Professors Edmunds and Mitchell, University of Saskatchewan, for furnishing the profile samples and supplying additional information.

The authors wish to thank Mr. Bray, University of Illinois, for supplying the fractionated samples, which have been a very material aid.

The authors are appreciative of the assistance given by Dr. Bradley, State Geological Survey, Urbana, in the evaluation of the diffraction data.

### References.

1. Bray, R. H., A Chemical Study of Soil Development in the Peorian Loess Region of Illinois, Amer. Soil Survey Assoc. Bul. **15** (1934) 58—65.
2. Bray, R. H., The Origin of Horizons in Claypan Soils, Amer. Soil Survey Assoc. Bul. **16** (1935) 70—75.
3. Jacob, A., Hofmann, U., Loofmann, H., and Maegdefrau, E., Chemische und röntgenographische Untersuchungen über die mineralische Sorptionssubstanz im Boden, Z. angew. Ch. und Chem. Fabrik., Beihefte Nr. **21** (1935) 11—19.
4. Joel, A. H., The Zonal Sequence of Soil Profiles in Saskatchewan, Canada, Soil Sci. **36** (1933) 173—188.
5. Marshall, C. E., The Importance of the Lattice Structure of the Clays for the Study of Soils, Soc. Chem. Ind. **54** (1935) 393—398.
6. Nagelschmidt, G., Röntgenographische Untersuchungen an Tonen, Z. f. Kristallogr. **87** (1934) 120—145.
7. Noll, W., Hydrothermale Synthese des Muscovits, Abh. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. **20** (1932) 122—134.
8. Soil Survey Report, No. 7 (1931) 55—62, University of Saskatchewan.
9. Traell, E., The use of Sodium Hypobromite for the Oxidation of Organic Matter in the Mechanical Analysis of Soils, J. Agric. Sci. **21** (1931) 476—483.

Received 20 December 1936.

---

# Prinzipien der Metallformung bei Reaktionen in der Gasphase.

## Versuche über die Reduktion von Kupferhalogeniden mit Wasserstoff.

Von Kurt Huber in Bern.

### A. Einleitung.

Seit einer Reihe von Jahren wird der Tatsache, daß die natürlich gestaltete kristalline Materie vielfach vom Vorbilde der klassischen Lehre von den Kristallen recht merklich abweicht, wieder vermehrte Aufmerksamkeit zuteil. Im Vordergrund steht dabei zur Zeit die Frage des »Realkristalles« im Gegensatz zum »Idealkristall«. Aber nicht nur der Feinbau, der dort diskutiert wird, sondern auch die Morphologie, die schon von bloßem Auge oder mit Hilfe eines Mikroskopes beobachtbare äußere Gestaltung von Kristallen und Kristallaggregaten erfährt erneute Beachtung und Erforschung. Da diese Abweichungen, die in den meisten Fällen wohl Nichtgleichgewichtszuständen entsprechen, mit dem Bildungsmechanismus und dem Wachstumsprozeß auf das engste zusammenhängen und nur aus ihnen heraus verstanden werden können, ist der Sinn einer Bearbeitung vom chemischen Standpunkte aus gegeben.

Von diesem aus einen Beitrag zur Morphologie realer Körper zu liefern, war der Zweck dreier früherer Mitteilungen<sup>1)</sup> über »Somatoide«. Hierunter werden Kleinkörper verstanden, die sich durch geregelte, aber nicht kristallhafte Gestalt auszeichnen. Sie entstehen in besonders prägnanter Art und guter Reproduzierbarkeit bei der Abscheidung aus Lösungen; auf Gebilde solcher Herkunft haben sich daher die bisherigen Beschreibungen fast ausschließlich bezogen. Hier soll der Versuch unternommen werden, die dort gewonnenen Anschauungen an den Abscheidungsprodukten aus einem durchaus anders gearteten System zu verfolgen, nämlich an Metall, das sich aus der Gasphase durch chemische Reaktion bildet, und zwar am Beispiel der Reduktion von Kupferhalogeniden mit Wasserstoff, einem Fall, dessen morphologisches Interesse — lange ehe solche Fragen allgemein diskutiert wurden — Spring<sup>2)</sup> hervorgehoben hat.

Spring leitete über Kupferchlorid, das sich in einem schwer schmelzbaren Rohre befand, einen langsamen Wasserstoffstrom bei Temperaturen, bei denen sich

1) Helv. chim. Acta 18 (1935) 858, 1316, 1327.

2) Spring, W., Z. anorg. allg. Chem. 1 (1892) 240.

das Salz schon merklich verflüchtigte. Er erhielt dabei auf der Wand des Rohres eine Ablagerung von Kupfer in Form eines Spiegels bis zusammenhängenden kristallinen Bleches und, bei bestimmter, nicht genau angegebener Temperatur, einen Ansatz haarförmigen Kupfers.

Die genannte Reaktion bietet gegenüber anderen mit Abscheidung einer festen Metallphase aus dem Gasraume verlaufenden Vorgängen — etwa der Sublimation im Hochvakuum — im Hinblick auf das Problem den Vorzug, daß Komplikationen in den Bildungsvorgang eingehen, die sie einerseits der natürlichen Stoffbildung nahe bringen, anderseits in erhöhtem Maße Möglichkeiten zu einem willkürlichen Eingriff geben.

Ein weiterer Vorteil der getroffenen Wahl besteht darin, daß physikalisch-chemische Tatsachen, die für die Reaktion maßgebend sind, durch frühere Untersuchungen bekannt sind. Wesentliche Ergebnisse aus ihnen werden daher — ergänzt durch einige eigene allgemeine Erfahrungen — im folgenden Abschnitt kurz zusammengefaßt.

## B. Physikalisch-Chemisches zur Kupferbildung im System Kupferhalogenid/Wasserstoff.

1. In drei Diagrammen ist zunächst die Temperaturabhängigkeit einiger wichtiger Größen zusammengestellt (Fig. 1—3).

2. Der Reaktionsmechanismus selbst ist noch ungeklärt. Die bei der Reaktion auftretende Spiegelbildung läßt vermuten, daß sich die Reaktion hauptsächlich über den Gaszustand vollzieht<sup>1)</sup>. Indessen ist die von Spring (l. c.) geäußerte Ansicht, daß sich die Reduktion selbst vollständig in der Gasphase abspiele, recht unwahrscheinlich. Die Kupferkonzentration, die nach dem Gleichgewicht zu erwarten ist, übertrifft die Sättigungskonzentration bei weitem<sup>2)</sup>, so daß Kondensation im Gasraume und eine Ablagerung lockerer, durch einen Gasstrom ver-

1) Vgl. dazu auch Bagdasarian (l. c.). — Kupferspiegel aus der Gasphase entstehen ferner bei der thermischen Zersetzung einiger Kupfersalze. Im Falle von *Cu(II)*azetat haben A. Angel und A. V. Harcourt (J. chem. Soc. London 81 (1902) 1385) daraus gefolgert, daß sich im Verlaufe der Zersetzung eine flüchtige Kupferverbindung bilden müsse, welche sie im Kupfer(I)azetat fanden, das auch in der Folge von E. Spät (M. 33 (1912) 238) auf präparativem Wege zugänglich gemacht wurde. — Weiter bilden sich Kupferspiegel bei der Sublimation metallischen Kupfers im Hochvakuum, die jedoch viel höhere Temperaturen verlangt. W. A. Kahlbaum, K. Roth und Ph. Siedler (Z. anorg. allg. Chem. 29 (1902) 177) erhielten neben prismatisch verzerrten, und wie »angeschmolzen« aussehenden kugeligen Kristallen einen Kupfer-niederschlag in Form eines zusammenhängenden Spiegels, und P. Hardeck (Z. physik. Chem. 184 (1928) 1) teilt mit, daß die dem Dampfstrahl ausgesetzten Teile seiner Apparatur metallisch spiegelnd überzogen wurden.

2) Vgl. dazu P. Hardeck, l. c.

schleppbarer Produkte eintreten sollte. Wird aber Kupfer(I)chlorid in einem von Wasserstoff durchströmten Rohre auf Temperaturen nicht über 600—650° erhitzt, so findet Metallabscheidung nur in der heißen Zone des Rohres statt, während in den kälteren Teilen ein Salzsublimat die Wand beschlägt und ein Salzrauch sich absetzt. Allerdings könnte man sich wohl vorstellen, daß zunächst gebildeter und sedimentierter

Kupferrauch unter den Bedingungen der Reaktion in ähnlicher Art, wie das beim Carbonylisen be-

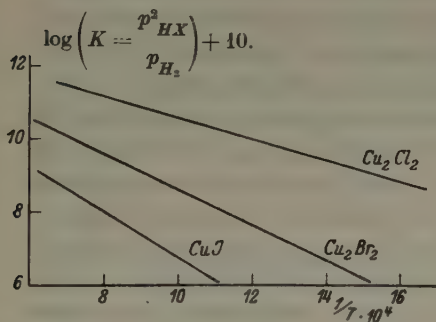


Fig. 1.

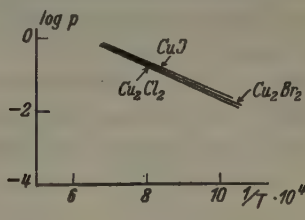


Fig. 2.

Fig. 1. Gleichgewichtskonstanten der Reaktion  $2 MeX + H_2 = 2 Me + 2 HCl$ . Die Kurve für das Chlorür stammt aus einer Arbeit von Bagdasarian<sup>1)</sup>. Werte, die Parravano und Malquori<sup>2)</sup>, sowie Jellinek und Uloth<sup>3)</sup> gegeben haben, stimmen mit denen von Bagdasarian befriedigend überein. Das Gleichgewicht beim Chlorür haben ferner Motoo Watanabe<sup>4)</sup> und neulich, auch unter Verwendung von schwerem Wasserstoff, Kapustinsky<sup>5)</sup> bestimmt. Die Kurven für Bromür und Jodür sind nach Jellinek und Rudat<sup>6)</sup> gezeichnet.

Fig. 2. Dampfdrucke der drei Kupfer(I)halogenide nach den Angaben von H. von Wartenberg und Bosse<sup>7)</sup>. Die Meßresultate von Jellinek und Rudat<sup>8)</sup> für Bromür und Jodür stimmen mit denen von v. Wartenberg und Bosse gut überein. Beim Chlorür und Bromür ist der Dampf dimolekular ( $Cu_2Cl_2$ ,  $Cu_2Br_2$ ), während für das Jodür die einfache Formel ( $CuI$ ) gilt.

schrieben wurde<sup>9)</sup>, durch Rekristallisation in zusammenhängende Schichten, Bleche usw. übergeht. Dagegen konnte, wenn die genannten Temperaturen nicht überschritten wurden, nie eine Verschleppung von

1) Bagdasarian, A. B., Trans. Amer. Electrochem. Soc. 51 (1927) 449.

2) Parravano, N., u. Malquori, G., Gazz. chim. italiana 56 (1926) 3.

3) Jellinek, K., u. Uloth, R., Z. physik. Chem. 119 (1926) 184.

4) Watanabe, Motoo, vgl. Chem. Zbl. 1930 II, 365.

5) Kapustinsky, A. F., J. Amer. Chem. Soc. 58 (1936) 460.

6) Jellinek, K., u. Rudat, A., Z. physik. Chem. (A) 143 (1929) 244.

7) Wartenberg, H. v., u. Bosse, O., Z. Elektrochem. 28 (1922) 384.

8) Jellinek, K., u. Rudat, A., Z. physik. Chem. (A) 143 (1929) 55, 244.

9) Schlecht, L., Schubardt, W., u. Duftschmid, F., Z. Elektrochem. 37 (1931) 485.



Kupfer durch den Wasserstoffstrom in kältere Teile der Apparatur beobachtet werden.

Näher liegt daher, daß unter den gegebenen Bedingungen die Reduktion des gasförmigen Chlorürs als Oberflächenreaktion verläuft und einen autokatalytischen Einschlag hat. Ob es sich dabei lediglich um Keimwirkungskatalyse, oder um echte, molekulare Katalyse handelt, läßt sich nicht von vornherein sagen. Sicher ist, daß Kupfer bei den in Frage kommenden Temperaturen gasförmigen Wasserstoff zu aktivieren vermag<sup>1)</sup>. Bagdasarian (l. c.) fand, daß die Reaktion  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2 = 2\text{Cu} + 2\text{HCl}$  von links nach rechts (im Gegensatz zur umgekehrten

Richtung) rasch und ohne Anwendung eines besonderen Katalysators zum Gleichgewicht führt<sup>2)</sup>.

Eigene orientierende Versuche ergaben, daß die Reduktion in einem bereits verkupferten Rohre etwas rascher verläuft als im sauberen Glasrohr, jedoch waren die Unterschiede so gering, daß sie nicht als Beweis hingestellt werden sollen. (Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch Titration der entwickelten Salzsäure verfolgt, welche, wie ein besonderer Versuch zeigte, der abgeschiedenen Kupfermenge äquivalent ist.)

Bei höheren Temperaturen dagegen (z. B.  $780^\circ$ ) ist der Chlörirauch hinter der erhitzten Stelle des Reaktionsrohres durch beigemengtes Kupfer rot ge-

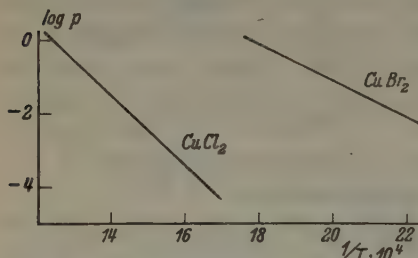


Fig. 3. Bromdruck über  $\text{CuBr}_2$  nach C. G. Jackson<sup>3)</sup>. Dissoziationsdruck von  $\text{CuCl}_2$  nach Biltz und Fischer<sup>4)</sup> sowie F. Ephraim<sup>5)</sup>. Jellinek und Kopp<sup>6)</sup> haben den Chlordruck aus dem Gleichgewicht  $2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$  berechnet; sie finden Werte, die um viele Größenordnungen kleiner sind als die oben eingetragenen. Der Dampfdruck des Chlorides wurde bei allen diesen Messungen nicht in Rechnung gestellt, doch ist er bei den betrachteten Temperaturen noch sehr klein.

1) Langmuir, I., Faraday 17 (1922) 620; Palmer, W. G., Proc. Roy. Soc. London 103 A (1923) 444.

2) Andererseits stellten Jellinek und Mitarbeiter (l. c.) fest, daß beim Überleiten von Wasserstoff über erhitztes Kupfer(I)halogensalz die Zusammensetzung des abziehenden Gasstromes von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig ist und demnach im strömenden System das Gleichgewicht nicht vollständig erreicht wird. Zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten extrapolierten sie daher auf die Geschwindigkeit Null.

3) Jackson, C. G., J. Chem. Soc. London 99 (1911) 1066.

4) Biltz, W., u. Fischer, W., Z. anorg. allg. Chem. 166 (1927) 290.

5) Ephraim, F., Ber. dtsh. chem. Ges. 50 (1917) 1087.

6) Jellinek, K., u. Kopp, R., Z. physik. Chem. (A) 145 (1929) 305.

färbt. Trotzdem steht auch hier nicht fest, daß sich die Reduktion des Chlorürs in der Gasphase vollzieht, denn während der Reaktion ist das Rohr auch an der heißesten Stelle von einem feinen, aber in seitlicher Beleuchtung<sup>1)</sup> deutlich wahrnehmbaren Chlorürnebel erfüllt, dessen Tröpfchen die Träger für das chemische Geschehen abgeben können.

Wenn es auch am natürlichsten erscheint, die Metallbildung im System Kupferhalogenid/Wasserstoff als unmittelbare Reduktionsreaktion, z. B.  $(Cu_2Cl_2) + (H_2) = 2[Cu] + 2(HCl)^2$ , zu formulieren, so ist doch im Auge zu behalten, daß es noch andere Wege gibt, die zu einer Kupferabscheidung führen können. Beispielsweise ist etwa an die Dissoziation des Chlorürs in Kupfer und Chlor, von denen letzteres erst anschließend in Chlorwasserstoff übergeht, namentlich aber auch an die Reaktion  $Cu_2Cl_{2n} = [Cu] + CuCl_{2n}$ , mit nachfolgender Dissoziation oder Reduktion des Kupfer(II)salzes zu denken, die in der Salzsäuremelze die Möglichkeit für eine Kupferabscheidung auch ohne unmittelbaren Zutritt von Wasserstoff gibt.

Anknüpfend an alte Beobachtungen von Quincke zeigte Sivhonen<sup>3)</sup>, der die zuletzt genannte Reaktion ausführlicher studierte, daß wie in Sulfidschmelzen<sup>4)</sup> und auch in wässriger Lösung in der Chlorürschmelze, in welcher das Salz größtenteils in Ionen zerfallen ist<sup>5)</sup>, das Ionengleichgewicht mit steigender Temperatur zugunsten der Cu(I)-Ionen, mit fallender zugunsten der Cu(II)-Ionen und metallischen Kupfers verschoben wird. Eine Kupferchlorürschmelze löst im Temperaturgefälle am wärmeren Ende Kupfer auf und scheidet es an den kälteren Stellen wieder in Form von haarförmigen, spießigen, blatt- und farnkrautartigen Kristallen aus.

## C. Versuche.

### 1. Ausgangsmaterialien.

Die Kupfer(I)halogensalze wurden in möglichster Reinheit durch Reduktion der entsprechenden Kupfer(II)salze oder Mischungen von Kupfersulfat und Alkalihalogenid mittels schwefliger Säure in der Wärme dargestellt.

1) Zu diesen Versuchen diente ein Verbrennungsrohr mit zwei seitlichen, einander gegenüberliegenden Ansatzstutzen, die am Ende mit aufgekitteten Glasplatten verschlossen waren, aus dem Ofen herausragten und dadurch während des Versuches dauernde Beobachtung gewährten. Der Reaktionsraum wurde mit einer Bogenlampe vom hintern Ende des Verbrennungsrohres her bestrahlt, das ebenfalls durch eine Glasplatte verschlossen war (Tyndalls klassische Anordnung).

2) Allgemeinem Gebrauche folgend ist mit eckigen Klammern die feste, mit runden die gasförmige und mit dem Index <sub>1</sub> die flüssige Phase bezeichnet.

3) Sivhonen, V., Z. Elektrochem. **37** (1934) 80.

4) Fedotieff, P. P., Z. anorg. allg. Chem. **167** (1927) 329.

5) Biltz, W., u. Klemm, W., Z. anorg. allg. Chem. **152** (1926) 267.

Wasserstoff und Stickstoff wurden der Bombe entnommen. Es war nicht notwendig, sie von den letzten Sauerstoffspuren zu befreien, denn selbst Beladen der Gase mit Wasserdampf vermochte die Gestaltung der Kupferabscheidungen nicht derart zu beeinflussen, daß neben der Streuung, wie sie Versuchen unter völlig gleichen Bedingungen eigen war, ein deutlicher Effekt hervortrat.

Salzsäuregas lieferte ein Kippischer Apparat ( $NH_4Cl$  und konz.  $H_2SO_4$ ).

## 2. Versuchsanordnung.

Am einfachsten ist es, ein mit Kupfersalz beschicktes Schiffchen im Verbrennungsrohr, durch welches Wasserstoff strömt, zu erhitzen (vgl. Abschn. 4). Da für das Verständnis der Reaktion eine andere Anordnung mehr leistet, wird diese zuerst beschrieben (Fig. 4). Leitender Gedanke bei dieser Versuchsführung war, den Ort der Verdampfung und damit das flüssige Kupfersalz vom eigentlichen



Fig. 4.

1. Elektrischer Ofen (25 cm). 2. Verbrennungsrohr (40 cm).
3. Zuleitungsrohr für  $H_2$ . 4. Rohr zur Aufnahme des Kupfersalzes, dessen Dampf von einem  $N_2$ -Strom durch eine enge, gegen unten gerichtete Düse in den mit Wasserstoff gefüllten Raum eingeblasen wird. 5. Auffangplatte (Kupfer, Silber, Glas). 6. Stickstoffthermometer (bis  $650^\circ$ ), in Glashülse.

Reaktionsraume möglichst zu trennen. Der Salzdampf schlug so in einer Wasserstoffatmosphäre gegen eine feste Oberfläche und schied, wie eine Gasflamme an einer gekühlten Fläche den Rußring, das entstehende Kupfer in regelmäßige konzentrischen Zonen ab.

Die Anordnung gestattete zugleich folgende Versuchsbedingungen zu verändern: außer der Temperatur und dem Halogen des Kupfersalzes die Art des Trägergases für den Salzdampf, das Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeiten von Trägergas und Wasserstoff, das Material der Auffangplatte, den Durchmesser der Einblasdüse und ihren Abstand von der Auffangplatte. Die Möglichkeit derartiger Abänderungen der Versuchsbedingungen ist bei morphologischen Studien wichtig, weil oft erst durch sie Einblick in den Bildungsvorgang gewährt wird.

## 3. Ergebnisse mit der vorstehend beschriebenen Anordnung.

Zur Vermeidung von Wiederholungen wird nur eine Versuchsreihe ausführlich beschrieben, an die sich die übrigen durch vergleichende Bemerkungen anschließen lassen. Als Beispiel sei die Reduktion von  $Cu(I)$ -chlorid unter Variation der Strömungsgeschwindigkeiten von Wasserstoff und Stickstoff als Trägergas für den Salzdampf gewählt.

a) Die Temperatur in der Ofenmitte betrug  $570^\circ$ , die Versuchsdauer jeweils mehrere Stunden. Die Auffangplatten bestanden aus Glas. Fig. 5 gibt das Ergebnis schematisch wieder, während Fig. 6 eine analoge Versuchsreihe mit kupfernen Auffangplatten zeigt.

An den Präparaten fällt zuerst ein Ring dendritischer Kupferkristalle auf, der in den Diagrammen als die Stelle stärkster Kupferabscheidung erscheint. Gegen innen ist er ziemlich scharf begrenzt, gegen außen klingt er allmählich ab und läßt skelettartige Kupferkristalle, die schon an der dicksten Stelle vorhanden sind, in den Vordergrund treten. Er ist um so enger, je kleiner das Verhältnis  $N_2:H_2$ ; zugleich werden die Dendrite sehr breit und kompliziert gebaut (Fig. 10). Umgekehrt streben die Dendrite, je weiter der Ring sich öffnet, also das Verhältnis  $N_2:H_2$  wächst, einer um so spießigeren Form (Fig. 12) zu, bis sie schließlich in einfache Kristallketten übergehen. Nimmt die Strömungsgeschwindigkeit  $N_2$  gegenüber  $H_2$  noch weiter zu, so verschwinden die Dendrite schließlich völlig und mit ihnen auch ein deutlich abgegrenzter Ring.

Das Bereich innerhalb des Ringes ist bei kleineren Ringdurchmessern vollständig verkupfert, bei größeren nur am Rande, während gegen die Einleitungsstelle zu das bloße Glas hervortritt. Immer zeigt der »Innenspiegel« starken Glanz, der ihn schon makroskopisch vom mehr samtartig aussehenden »Außenspiegel« unterscheidet.

Der Innenspiegel besteht meist aus einem Mosaik lückenlos aneinander schließender Kristalle mit welliger Oberfläche, welches oft Kugelkristalle mit einzelnen Fazetten oder warzige Kupfergebilde aus nur wenigen Kristalliten trägt (Fig. 7: Schichtseite; Fig. 8: Glasseite; vgl. dazu Fig. 2 bei Bagdasarian, l. c.).

Bei feinkörniger Ausbildung des Innenspiegels treten Spannungen auf, die auf einen komplexen Bildungsvorgang hinweisen. Namentlich unter der Einleitungsstelle, aber auch in kleinem Umkreis um dieselbe herum ist die Kupferschicht oft blasenartig aufgetrieben. Besteht die Auffangplatte aus Kupferblech, so beobachtet man an Stelle der Blasen unregelmäßige Kontraktionsrisse.

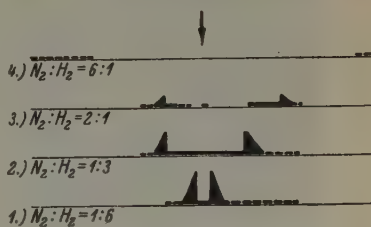


Fig. 5. (ca.  $\frac{1}{2}$  natürlicher Größe).  
Abszisse: Längsschnitt durch die Präparate.  
↓ = Einleitungsstelle.  
Ordinate: Menge des niedergeschlagenen Kupfers (geschätzt).



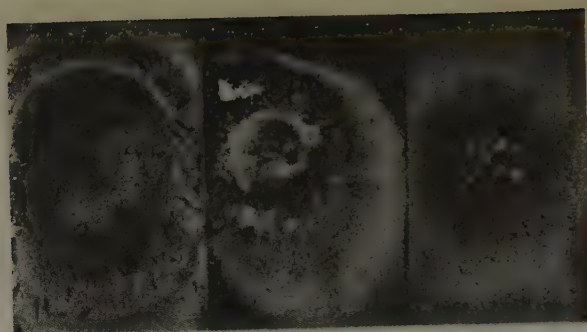
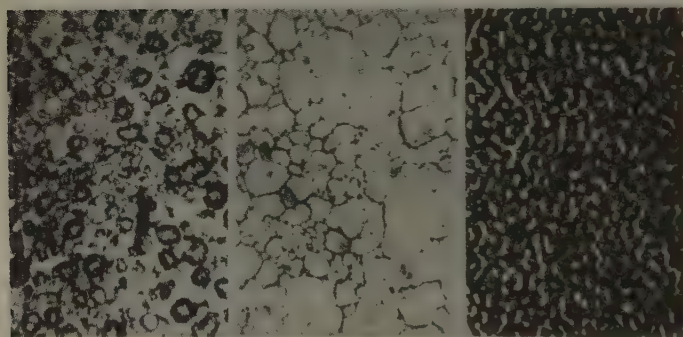
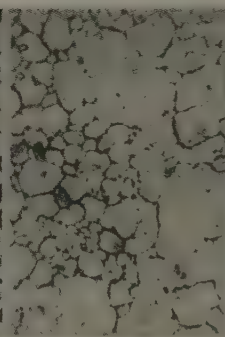
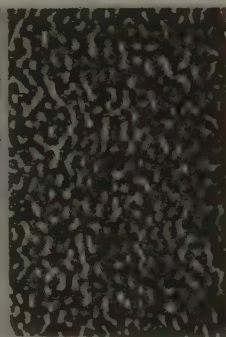
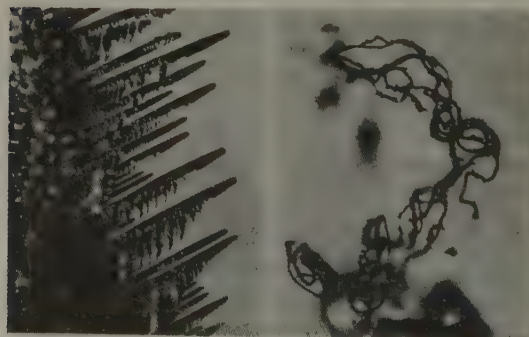
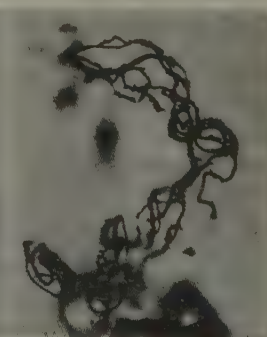
Fig. 6 ( $^{1.7}/_1$ ).Fig. 7 ( $^{100}/_1$ ).Fig. 8 ( $^{66}/_1$ ).Fig. 9 ( $^{420}/_1$ ).Fig. 10 ( $^{42}/_1$ ).Fig. 11 ( $^{100}/_1$ ).



Fig. 12 ( $^{42}/_1$ ).    Fig. 13 ( $^{17}/_1$ ).    Fig. 14 ( $^{100}/_1$ ).    Fig. 15 ( $^{42}/_1$ ).



Fig. 16 ( $^{100}/_1$ ).    Fig. 17 ( $^{100}/_1$ ).    Fig. 18 ( $^{100}/_1$ ).    Fig. 19 ( $^{100}/_1$ ).

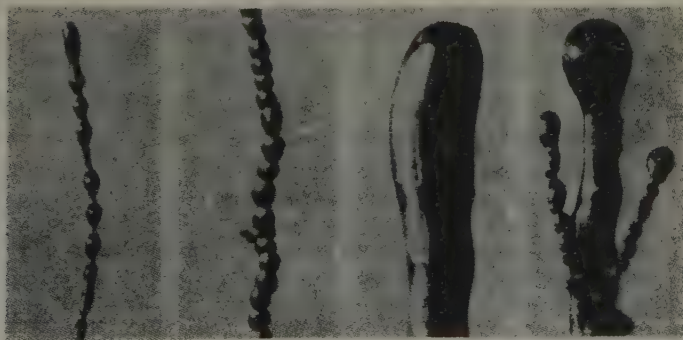


Fig. 20 ( $^{100}/_1$ ).    Fig. 21 ( $^{100}/_1$ ).    Fig. 22 ( $^{100}/_1$ ).    Fig. 23 ( $^{100}/_1$ ).

Auf dem Innenspiegel erheben sich Kupferfäden<sup>1)</sup>, unter denen zweierlei Arten scharf auseinander zu halten sind.

Erstens finden sich sehr feine, oftmals verzweigte, meistens in größerer Anzahl zu buschartigen Knäueln vereinigte Fäden (Fig. 14). Ihr Durchmesser beträgt nur wenige  $\mu$ , weshalb ihre Gestalt im einzelnen nicht genau wahrgenommen werden kann. Entweder sind sie ganz glatt, oder sie bestehen aus Kettchen kleinster Kristalle. Sie werden im folgenden nicht zum eigentlichen »Haarkupfer« gezählt.

Zweitens beobachtet man stabförmig runde, glatte, quengeriefte oder knotige, gerade oder gebogene und endlich auch schraubenförmige Kupferkristalle. Formen dieses Typus treten nur als Einzelindividuen auf. Sie erreichen Längen bis etwa 1 cm und Dicken bis  $\frac{1}{10}$  mm. Sie sind nur dann häufig, wenn der Dendritenring einen mittleren Durchmesser besitzt. Eine nähere Beschreibung wird in Abschnitt 5 gegeben.

Außerhalb der dendritischen Zone ist das Glas nicht vollständig verkupfert, der Spiegel durchscheinend. Stärkere Vergrößerungen lösen ihn auf in Kupferpartien von der Form ineinanderfließender Tröpfchen (Fig. 9; durchfallendes Licht), die mit zunehmendem Abstand von der Mitte feiner werden.

Es steht außer Zweifel, daß hier flüssiges Kupferchlorür in den Bildungsvorgang eingreift: Das Kupfersalz bedeckt vor seiner Reduktion die Unterlage tauartig. Bei Nr. 4 in Fig. 5 sind die Salztautröpfchen vor der Reduktion teilweise wieder verdampft, so daß ringförmige Kupfergebilde zurückbleiben, oder ihre Spuren nur noch als schwächere Anfärbung des Glases (dazu vgl. unten) sichtbar sind.

Die skelettartigen Kristalle auf dem Außenspiegel nehmen in ihrer Größe mit zunehmendem Abstand von der Mitte ebenfalls ab. Meist spitzen sie sich gegen die Aufwachsstelle keilförmig zu, so daß auch hier eine gewisse Tendenz zu eindimensionalem Wachstum in Erscheinung tritt. Stets sind sie von einem kupferfreien Hofe umgeben.

Nach diesem Überblick sind zu unterscheiden: erstens der der Unterlage anhaftende Kupferspiegel, zweitens die frei darauf wachsenden Kupferkristalle. Für diese letzteren besteht weiter die bedeutungsvolle

1) Die Bezeichnung »Fäden« soll hier nur den Eindruck der vorwiegend eindimensionalen Gestaltung wiedergeben, im Gegensatz zu isometrischen Kristallen, dendritischen Gebilden usf.; sie wird also im selben Sinne gebraucht, wie in Wo. Ostwalds Systematik der difformen Systeme (z. B. Kolloid-Z. 55 (1934) 257). Die Bezeichnung »Haarkupfer«, die schon in der älteren Literatur Eingang gefunden hat, wird als Sammelbegriff für typische Fadenformen weiter verwendet, obschon der Vergleich, den sie enthält, meist nicht gerechtfertigt ist, wie ein Blick auf die beigegebenen Bilder lehrt.

Unterteilung: innerhalb des Ringes herrscht Tendenz zu abgerundeten Kupferkristallen, außerhalb Tendenz zu Kanten- und Eckenwachstum der Kristalle.

b) Die Unterlage beeinflusst die Art der Kupferabscheidung wenig. Auf grob- oder feinkörnigem Kupfer- und Silberblech verläuft sie nicht wesentlich anders als auf Glasplatten, vorausgesetzt, daß die metallischen Auffangplatten nicht in das Temperaturgefälle des Ofens hinausragen, da die dadurch verursachte Abkühlung die Kupferabscheidung vollständig verhindern kann<sup>1)</sup>.

c) Variieren der Temperatur zwischen 450 und 700° bewirkt keine prinzipiellen Veränderungen. Die Wiederholung der unter a beschriebenen Versuchsreihe bei 700° zeigte, daß der dendritische Ring gemäß der Verschiebung des Reduktionsgleichgewichtes nach der Seite von *Cu* und *HCl* bei entsprechenden Verhältnissen der Strömungsgeschwindigkeiten enger ist als bei 570°. Zugleich werden die haarförmigen Gebilde im Innern größer und auch die Dendrite nehmen Ausmaße bis über 6 mm an.

Obere und untere Grenze waren durch äußere Umstände bestimmt: unterhalb 450° erfolgt das Wachstum der Kupferkristalle sehr langsam, von 700° an aufwärts wird das Glas erheblich angegriffen<sup>1)</sup>.

d) Bei den anderen Kupfer(I)halogeniden tritt diese Mannigfaltigkeit der Kupferabscheidungen nicht auf.

Schon das Bromür, bei welchem nach den einleitenden Bemerkungen das Gleichgewicht weniger zugunsten von Kupfer und Halogenwasserstoff verschoben ist, gibt bei analogen Versuchsbedingungen weder Haarkupfer noch ausgesprochene Dendrite.

Überwiegt die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes ( $H_2:N_2$  etwa 4:1), so bedeckt sich die eingelegte Glasplatte unter der Düse mit glänzenden Kupferkristallen (vorherrschend 111 und 100), für die Wachs-

1) Glasplatten werden schon bei tieferen Temperaturen angefärbt, und zwar rot innerhalb des Dendritenringes, braun außerhalb. Unter dem Mikroskop erscheint die Färbung homogen, konz.  $HNO_3$  vermag sie nicht zu entfernen. Kupferchlorürdampf allein erzeugt sie nicht, dagegen färbt Wasserstoff allein unter den gleichen Bedingungen tiefbraun, Tempaxplatten etwas stärker als Pyrexplatten. Bei höheren Temperaturen (z. B. 700°) greifen die Metallchloriddämpfe Glas an, wie schon W. Biltz und W. Fischer (Z. anorg. allg. Chem. **166** (1927) 290) gefunden haben. Nach ihnen entsteht dabei Siliziumtetrachlorid und Metalloxyd. Bei unseren Versuchen war bald ein rotbrauner, in Säuren unlöslicher Beschlag, bald eine Matierung oder mehr unregelmäßige Anätzung der Glasteile zu beobachten (an Röhren aus Supremax- und Pyrexglas). Höhere Temperaturen als 700° wurden daher im allgemeinen vermieden.



tumsschichten auf den Kristallflächen charakteristisch sind. Gegen außen folgt ein Ring skelettartiger Kristalle, die z. T. Andeutungen zu spießiger Ausbildung zeigen. In einer äußersten, ziemlich breiten Zone ist die Glasplatte mit feinen Kupferoktaedern übersät, von denen einige durch Streckung längs einer Oktaederkante in kurze Nadeln übergehen.

Bei wachsendem Verhältnis  $N_2:H_2$  öffnet sich auch hier der Ring und läßt im Innern die Glasoberfläche hervortreten. Die Form der Kupferabscheidungen bleibt dabei nahezu dieselbe.

e) Fast denselben Effekt wie unter d erreicht man, wenn man beim Chlorür durch Beimischen von Chlorwasserstoff die Reduktion zurückdrängt. In der geschilderten Apparatur wurde der Salzdampf mit *HCl*-Gas eingeblasen.

Überwiegen des Wasserstoffes läßt an der Einleitungsstelle relativ große, ideal ausgebildete, flächenreiche Kristalle (hauptsächlich 111 und 100) entstehen. Wieder folgt gegen außen eine Zone von Skelettkristallen, umgeben von immer kleiner werdenden Kriställchen, die teilweise in Richtung einer Oktaederkante zu kurzen Prismen verlängert sind.

Steigende Mengen *HCl*-Gas drängen die Kupferneubildung zurück. Aber selbst wenn bei ursprünglicher Abwesenheit von Wasserstoff reines *HCl*-Gas gegen ein Kupferblech geblasen wird, beschlägt sich das Rohr mit einem starken Kupferspiegel. Große Chlorürtropfen, auf denen Kupferkriställchen, meist von prismatischem Habitus, schwimmen, bedecken das Kupferblech. Das Einblasrohr, das an der Spitze einige feine Kupferfäden trägt, ist ebenfalls verspiegelt, mit Ausnahme vieler kreisrunder Löcher, in denen größere Kupferkristalle liegen und die die Spuren von weiter von der Düse entfernt noch beobachtbaren Chlorürtropfen sind.

#### 4. Reduktion im Schiffchen.

a) Bei der Reduktion der Kupferhalogenide im Porzellanschiffchen entstehen unmittelbar über der Schmelze nie dendritische, sondern stets nur fadenförmige Kupferbildungen. Die Schmelze selbst hinterläßt ein lockeres Gefüge blockiger Kupferkristalle, und ein Kupferspiegel überzieht das erhitzte Stück des Reaktionsrohres, in welchem das Schiffchen liegt.

Den Zusammenhang mit den im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuchen erkennt man aus folgendem: Wird hinter dem Schiffchen eine Auffangplatte in den Gasstrom gebracht, so schlägt sich darauf zuweilen eine schwach ausgeprägte Zone von dendritischen Kupferkristallen nieder, und auch wenn diese gänzlich fehlt, kann dennoch stets deutlich zwischen den Kupferbildungen, die »über der Schmelze« und »hinter der Schmelze« gewachsen sind, unterschieden werden, indem jene zur Abrundung neigen

und somit dem Bezirk innerhalb des Dendritenringes bei der ersten Versuchsanordnung entsprechen, diese als kantig ausgebildete Kristalle und Kristallketten (Fig. 14) den Dendriten an die Seite zu stellen sind. Für die Richtigkeit dieser Parallele spricht ferner, daß das Schiffchen dort, wo es nicht von der Salzschnmelze bedeckt ist, von einem Kupferspiegel überzogen wird, der dem Innenspiegel bei der Versuchsanordnung nach 3. gleicht: Er setzt sich mosaikartig aus Kupferkristallen, die in unregelmäßigen Zickzacklinien aneinanderstoßen, zusammen und trägt Kugelskristalle, die namentlich am Rande des Schiffchens so dicht stehen können, daß sie sich gegenseitig berühren.

b) Chlorür und Bromür haben bei der Reduktion im Schiffchen ungefähr gleich große Tendenz zur Haarkupferbildung. Falls die Reduktion im elektrischen Ofen erfolgt, sind die Fäden meist glatt und allseitig von Kristallflächen begrenzt, seltener rund (Typus a, c in Abschnitt 5), etwas stärker verzweigt und mit kürzeren Ästen beim Chlorür, länger und weniger verzweigt beim Bromür. Das Rohr ist im Falle des leichter reduzierbaren Chlorürs stärker verkupfert, das Sublimat von unreduziertem Salz hinter der erhitzten Stelle stärker beim Bromür.

Beim Jodür sublimiert der größte Teil des Salzes unreduziert in den kälteren Abschnitt des Rohres. Soweit Fäden auftreten, sind sie viel dicker, oft bandförmig und gewunden (Fig. 13; Vergrößerung 6mal geringer als bei den andern Bildern von Kupferfäden!), stets sind sie kantig, während eigentliche Rundungen an ihnen fehlen; isometrische Kupferkristalle überwiegen jedoch bei weitem, wohlausgebildet am Grunde und in der hinteren Partie des Schiffchens, gerundet am vorderen Rande.

Die Bedingungen für die Bildung von Haarkupfer sind offenbar bei der ersten Versuchsanordnung weniger günstig als bei der Reduktion im Schiffchen; hier entsteht es eben gerade noch beim Jodür, dort schon nicht mehr beim Bromür.

c)  $Cu(II)Cl_2$  und  $Cu(II)Br_2$  geben nahezu dieselben Kupferabscheidungen wie die entsprechenden Kupfer(I)salze. Die Haarbildung ist im allgemeinen weniger reichlich, die einzelnen Individuen erreichen größere Längen (gemessen im Max. bei Chlorid 32 mm). Die Gleichartigkeit ist auf den geringeren Dampfdruck der  $Cu(II)$ verbindungen, der z. B. für das Chlorid bei  $500^\circ$  nur rund den zehnten Teil dessen für das Chlorür ausmacht<sup>1)</sup>, und darauf, daß die  $Cu(II)$ salze gleich zu Beginn schon zur  $Cu(I)$ stufe reduziert werden, zurückzuführen.

Infolge des hohen Dissoziationsdruckes der  $Cu(II)$ verbindungen vollzieht sich die Reduktion zur  $Cu(I)$ verbindung unter leuchtenden Flammerscheinungen. Als

1) Biltz, W., u. Fischer, W., Z. anorg. allg. Chem. 166 (1927) 290.

dann erscheint auf der dunklen Salzschnmelze eine Decke von Kupferkriställchen, die teilweise zusammenhängen und nur selten gute Kristallflächen aufweisen. Das Rohr beschlägt sich mit einem feinen Salznebel, der allmählich reduziert wird und einen Spiegel erzeugt.

d) Wie bei der ersten Versuchsanordnung bewirkt auch bei der Reduktion im Schiffchen Steigerung der Temperatur keine prinzipiellen Veränderungen. Je höher die Temperatur, um so stärker wuchert das Haarkupfer, um so dicker und länger werden die Fäden und um so rascher ist die Reduktion vollendet.

Wichtiger als die Höhe der Temperatur selbst ist ihre räumliche und zeitliche Konstanz am Reaktionsort. Die Verwendung eines elektrischen Röhrenofens führt zu einfacher gestalteten Fäden als die immer ungleichmäßige Heizung mit einem Reihenbrenner; neben kantigen, allseitig von Kristallflächen begrenzten Fäden entstehen dann runde, geriefte, knotige usf. (Typus c bis e in Abschn. 5).

e) Die Reduktion von Chlorür und Bromür unterhalb ihres Schmelzpunktes ergibt folgendes Bild: Auf dem Salzpulver entstehen zunächst einzelne rote Punkte und, falls ein Kupferschiffchen verwendet wird, an dessen Wänden kristalline Kupferabscheidungen. Auf den neugebildeten Kupferteilen erheben sich kurze und sehr feine Kupferfäden. Bei länger dauernder Einwirkung des Wasserstoffes wandelt sich das Salzpulver in einen wolligen, zusammenhängenden Kupferfilz um.

Dieser morphologische Befund deutet auf eine autokatalytische Reaktion hin. Zu seiner nähern Untersuchung wurden einige in einem  $HCl-H_2$ -Gemisch (3:1) umsublimierte Chlorürkristalle auf einer Glasplatte bei  $380^\circ$ , d. h. rund  $40^\circ$  unterhalb des Schmelzpunktes reduziert. Der größte Teil des Salzes verdampfte und erzeugte auf dem Rohre und der Glasplatte einen Kupferspiegel von der Art der oben beschriebenen. Daneben entstanden auch, namentlich am Rande der Glasplatte, wenige, kurze und sehr dünne Nadeln. An Stelle der Chlorürkristalle blieb ein feines Netzwerk von Kupfer zurück, das in seinen Umrissen die Form der ursprünglichen Salzkristalle wiedergab.

## 5. Charakteristik des Haarkupfers.

Die fadenförmigen Kupferbildungen scheinen von einer verwirrenden Mannigfaltigkeit zu sein. Immerhin lassen sich als Endglieder von Formenreihen einige besondere Typen herauschälen.

a) Am häufigsten sind allseitig von Kristallflächen begrenzte Individuen mit nahezu isometrischem Querschnitt. Endbegrenzung ist ebenfalls eine Kristallfläche oder, weniger oft, ein kleines Kriställchen.

Sie sind Einkristalle; Längsachse ist  $[011]$ , die Richtung dichtester Besetzung im kubisch flächenzentrierten Gitter. Das Drehdiagramm eines um seine Längsachse gedrehten Fadens ergab einen Identitätsabstand von  $2,52 \text{ \AA}$  (berechnet für  $[011]$   $2,54 \text{ \AA}$ ).

Bei oktaedrischen Kupferkristallen, die entstehen, wenn der Wasserstoff zum vornherein mit  $HCl$ -Gas gemischt wird, beobachtet man zuweilen, wie Spring schon angibt (l. c.), eine Verlängerung einer Oktaederkante (= Richtung  $[011]$ )<sup>1</sup>).

Fäden dieses Typus sind oftmals unter wechselnden Winkeln und unregelmäßig verzweigt (Fig. 15), wobei die Äste erhebliche Längen erreichen oder nur eben als Höcker auf den Prismenflächen angedeutet sein können. Sie herrschen, wenn die Temperatur möglichst konstant gehalten wird, weitaus vor.

b) Fast in allen Präparaten, aber stets nur vereinzelt, finden sich schraubenförmige Kupferkristalle (Fig. 16). Die Ganghöhe mißt einen bis wenige Durchmesser des Querschnittes und bleibt bis an die scharf auslaufende Spitze regelmäßig und gleich groß. Oft haben die Windungen alle an bestimmter Stelle Kristallflächen, die, da sie untereinander parallel sind, gleichzeitig reflektieren und damit den unigranen Bau des ganzen Gebildes beweisen.

Die Schraubung kann möglicherweise so verstanden werden, daß die vom Kristall bevorzugte Wachstumsrichtung sich der günstigsten äußeren Entwicklungsmöglichkeit anzugleichen sucht.

c) Ein weiterer Typus ist in zylindrischen, meist gebogenen Fäden gegeben. Ihre Oberfläche ist glatt oder gleichmäßig quer gerieft, ihre Dicke der ganzen Länge nach dieselbe; Kristallflächen zeigen sie nur an ihrer Basis. Als Endbegrenzung tragen sie einen kleinen Kristall; kleine Kristalle stehen auch als Verbindungsstücke in knieförmigen Biegungen (Fig. 17).

d) Die runden Fäden tragen oft kugelige oder zylindrische Verdickungen (Fig. 18—21), die fast immer auf einer oder mehreren Seiten parallele Kristallflächen aufweisen, woraus wieder der einkristalline Bau des ganzen Gebildes hervorgeht. Das in Fig. 18 abgebildete Stück lieferte beim Drehen um seine Längsrichtung ein sauberes Drehdiagramm mit  $[011]$  als Faserachse.

1) Haarkupfer aus Kupfersulfür hat nach R. Schenck, R. Fricke und G. Brinkmann (Z. physik. Chem. (A) 189 (Haber-Bd.) (1928) 32 [142], [043] oder [227] als Achse, jedoch konnte durch Erhitzen bisweilen eine Umorientierung in  $[011]$  erzielt werden, was offenbar einen Übergang in die stabilste Anordnung darstellt



Die aufgesetzten Kugeln haben das Aussehen erstarrter Metalltröpfchen<sup>1)</sup>, wenn auch ihre Bildungsweise eine andere sein muß. Ein Teil der Kugelreihen erweckt den Eindruck mit Tau beschlagener Fäden; bei anderen sind sehr viele gleich große Kugeln geradlinig, dicht und regelmäßig aneinander gereiht, wobei dann der Kopf des Gebildes in einem ungeordneten Gewirr von Kugeln bestehen kann, gerade so, wie wenn nach einer bestimmten Zeit die Orientierung sich nicht mehr hätte durchsetzen können.

e) Die merkwürdigsten Gebilde endlich sind kurze, dicke, knotige Kupferstäbe mit kolben- oder birnenförmigem Kopf (Fig. 22 und 23). Sie besitzen nicht etwa eine schalige oder radiale Struktur, wie nach ihrem Äußeren vermutet werden könnte, sondern sind wie die übrigen Typen unigran. Ein Drehdiagramm des in Fig. 22 abgebildeten Stückes hatte sehr scharfe Reflexe; da mangels Kristallflächen eine richtige Orientierung bei der Aufnahme nicht möglich war, ließ es die kristallographische Lage der Drehachse nicht ohne weiteres erkennen. Dasselbe Stück wurde auch angeschliffen und geätzt; es fehlten jegliche Anzeichen einer inneren Struktur.

Derartige Bildungen entstanden nur bei der Reduktion im Schiffchen, und zwar fast ausschließlich an dessen vorderem Rande.

#### D. Das axiale Wachstum und die Abrundung.

Bei den fadenförmigen Kupferbildungen, die hier als spezifische, nur zum Teil kristallographisch begrenzte morphologische Einheiten im Vordergrund des Interesses stehen, sind zwei Merkmale beachtenswert: einmal das vorwiegend eindimensionale Wachstum des kubisch kristallisierenden Kupfers, sodann die Abrundung an den Kristallen. Da Gebilde von ähnlichem Typus auch bei der Kristallisation aus Schmelzen oder Lösungen, also unter ganz anderen Bedingungen auftreten, gewinnen die hier behandelten Entwicklungsformen als solche und im Vergleich zu jenen allgemeinere Bedeutung<sup>2)</sup>.

1) Vgl. etwa Kohlschütter, V., u. Ehlers, C., Z. Elektrochem. 18 (1912) 373, z. B. Fig. 286: Sublimation von Cd bei  $p_{H_2} = 700$  mm Hg.

2) Genetisch ist das Haarkupfer aus Kupferchlorür wohl zu unterscheiden von jener Haarkupferart, die beim Erhitzen von Kupfersulfür im Wasserstoffstrom aus den Sulfürpartikeln herauswächst, und für die wahrscheinlich ein analoger Wachstumsmechanismus gilt wie für das Haarsilber (vgl. H. W. Kohlschütter, Z. Elektrochem. 38 (1932) 345). Dort spielt sich der Wachstumsprozeß im wesentlichen an der Oberfläche der Sulfidkörner, somit nur an der Basis der Silberhaare ab und beruht auf der leichten Beweglichkeit der Silberatome im Schwefelsilber.

### 1. Axiales Wachstum.

Wie man schon seit längerer Zeit weiß<sup>1)</sup>, ist für die axiale Ausbildung normalerweise isometrisch kristallisierender Substanzen bei der Kristallisation aus dem Schmelzfluß eine größere Unterkühlung, bei der Kristallisation aus Lösungen der Grad der Übersättigung maßgebend. Für die Ausscheidung aus Lösungen hat unlängst Papapetrou<sup>2)</sup> den verdienstvollen Versuch unternommen, die Beziehungen zwischen Übersättigung und Wachstumsform zu klären. Er glaubt, in der Dendritbildung (mit Einschluß skelett- und stabartiger Wachstumsformen) das Produkt aus dem Zusammenwirken einer Anisotropie der Wachstumsgeschwindigkeit und der Diffusion an Spitzen zu erkennen. Stabformen ergeben sich als Übergangsstufe zwischen normalem und dendritischem Kristallwachstum; sie entstehen oberhalb einer ersten kritischen Übersättigung, während oberhalb einer zweiten, nur wenig höher liegenden dendritische Formen an ihre Stelle treten. Es wird also angenommen, daß Bedingungen, die außerhalb des wachsenden Kristalles liegen, für die Tendenz zu dendritischem Wachstum eine wesentliche Rolle spielen, während Einflüsse der Gitterbesetzung zurücktreten<sup>3)</sup>.

Die experimentellen Ergebnisse bei den Kupferabscheidungen stimmen z. T. auffallend gut mit Beobachtungen an den Abscheidungen aus Lösungen überein. So haben die Hauptäste der ausgesprochenen Dendrite stets gerundete Spitzen; zuweilen gabelt sich eine wachsende Spitze, wodurch der Hauptast in ein Bündel paralleler Äste zerfällt. Steigende Temperatur, d. h. Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten des metallischen Kupfers begünstigt, wie schon Bagdasarian angibt (l. c.), die Entwicklung axialer Formen.

Dagegen dürfen die fadenförmigen Kupfergebilde nicht ohne weiteres als Stabformen im Sinne Papapetrous gedeutet werden, was aus der Betrachtung der Abscheidungsformen hervorgeht, die beim Einblasen von Chlorürdampf in Wasserstoff entstehen (vgl. C, 3). Bei diesem Verfahren wird in der Mischzone der sich gegenseitig durchdringenden Gase innen der Salzampf, außen der Wasserstoff im Überschuß vorhanden sein, so daß von einer mittleren Zone weg die Bedingungen für die Kupferausscheidung sowohl gegen innen, wie auch gegen außen ungünstiger werden. Nun kommt es aber für die Form der Abscheidungen nicht bloß auf die Lieferungsgeschwindigkeit des Kupfers, sondern auch auf die Zusammensetzung der ausscheidenden Gasphase an.

1) Z. B. Tammann, G., Lehrb. der Metallographie, 3. Aufl. Leipzig 1923.

2) Papapetrou, A., Z. Kristallogr. 92 (1935) 89.

3) Vgl. jedoch dazu Howey, J. H., Physic. Rev. [2] 49 (1936) 200.

Die Kupferbildungen im Abfall des Dendritenkranzes gegen außen, der einer Verarmung des Gasgemisches an Salzdampf entspricht, sind den Abscheidungen aus verschieden stark übersättigter Lösung vergleichbar (ausgesprochene Dendrite, einfache dendritische Formen, keilförmig zugespitzte Kristalle, Skelettkristalle und endlich wohl ausgebildete Kristalle). Von dieser Formenreihe ist das Haarkupfer, d. h. die Kupferbildungen auf der durch einen Salzdampfüberschuß gekennzeichneten innern Seite des Dendritenkranzes, durchaus verschieden; es ist auch durch keinerlei Übergangsformen mit den Dendriten verbunden. Wenn daher auch für die axiale Ausbildung der Kupferfäden Übersättigungserscheinungen maßgebend sein können, so lehrt doch gerade die Unsymmetrie zu beiden Seiten des Dendritenkranzes, daß für die spezielle Gestaltung noch andere Faktoren bestimmend sind.

## 2. Die Frage der Abrundung.

Für die Abrundung an Kristallen, die ja niemals einem Endkörper, d. h. einer stabilen Flächenkombination angehören kann, kommen mehrere Ursachen in Betracht.

a) Abgerundete kristalline Körper können dadurch entstehen, daß Oberflächenkräfte mit denen der Kristallisation in Konkurrenz treten. Das ist namentlich dann der Fall, wenn der wachsende Körper geringe Dimensionen nicht überschreitet und die Temperatur an der Kristalloberfläche nicht allzu tief unter dem Schmelzpunkt liegt, um eine hinreichende Beweglichkeit zu gewährleisten; je größer der wachsende Körper, um so höher wird die Temperatur sein müssen, damit die Oberflächenkräfte noch Einfluß auf die Gestaltung haben.

Gemessen an Dampfdruck, Kristallisationsvorgängen usw. äußert sich die Oberflächenenergie nach den bisherigen Erfahrungen<sup>1)</sup> bei Metallen erst von der Korngröße  $1\ \mu$  an abwärts. Indessen ist eine gewisse Beweglichkeit mehrere  $100^\circ$  unterhalb des Schmelzpunktes aus den Sammlungsvorgängen in dünnen Metallfilmen bekannt. Ebenso entfalten bei Goldkristallen nach Desch<sup>2)</sup> die Oberflächenkräfte ihre Wirksamkeit auch bei größeren Dimensionen schon weit unter dem Schmelzpunkte des Goldes.

Andererseits scheint es bei den wie »angeschmolzen« aussehenden Kristallen, die bei der Metallsublimation im Vakuum entstehen, denkbar, daß die Kondensationswärme die Oberfläche des wachsenden Kristalls auf Schmelztemperatur bringt, eine Möglichkeit, die auch Straumanis erwogen hat<sup>3)</sup>.

Da die Reduktion der Kupfer(I)halogenide endotherm verläuft, liegt die Temperatur an der Oberfläche des entstehenden Kupfers sicher nicht

1) S. z. B. Sauerwald, F., *Lehrb. der Metallkunde*, Berlin 1929.

2) Desch, C. H., *J. Chem. Soc. London* **123** (1923) 280.

3) Straumanis, M., *Z. Kristallogr.* **89** (1934) 487.



höher als im Reaktionsraume. Daß aber rund  $500^{\circ}$  unter dem Schmelzpunkte des Kupfers und bei Kristalldimensionen von ungefähr  $\frac{1}{10}$  mm die Oberflächenspannung merklich mit dem Bestreben der Kristalle, ebenflächig zu wachsen, konkurrieren könnte, ist zu mindesten zweifelhaft. Weiter spricht gegen die Oberflächenspannung als Grund für die Abrundung die Tatsache, daß wohlausgebildete Kristalle unmittelbar neben abgerundeten Formen bestehen können.

b) Abrundung kann ferner durch einen »Häufungseffekt« verursacht sein, in dem Sinne, daß dem wachsenden Kristall durch Zudiffusion oder chemische Reaktion usf. rascher Material geliefert wird, als regelmäßig und ebenflächig angegliedert werden kann, oder daß die Kristallisationswärme ungenügend rasch abgeführt wird.

Nach Vogel<sup>1)</sup> ist bei einem aus seiner Schmelze wachsenden Kristall die Ableitung der freiwerdenden Schmelzwärme in das umgebende Medium für das dendritische Wachstum verantwortlich, während die Versuche von Nacken<sup>2)</sup> zeigen, daß die Wärmeableitung, wenn sie nach einem Punkte im Kristallinnern und hinreichend langsam erfolgt, Oberflächen von der Gestalt einer Kugel oder eines Ellipsoides erzeugt, je nachdem der Kristall isotrop oder anisotrop ist.

Schon Lehmann<sup>3)</sup> nannte als Ursache für Spitzen- und Kantenwachstum und daher dendritische Ausbildung Diffusionserscheinungen, und so ist es umgekehrt auch möglich, daß bestimmte Konzentrationsverhältnisse Abrundung zur Folge haben, zumal bei homöopolaren Gittern, bei denen die Materialanlagerung nach Volmer nicht von Ecken und Kanten, sondern von Keimen auf den Flächen ausgeht und die normale Flächenwachstumsgeschwindigkeit zum vornherein nicht viel kleiner ist als die tangential<sup>4)</sup>. Bei hinreichender Übersättigung kann »die Verschiebungsgeschwindigkeit an einem Punkte der Kristallfläche nur von den an diesem Punkte herrschenden Bedingungen abhängig« werden<sup>5)</sup> mit dem Resultate einer runden Kristallfläche im extremen Falle.

Vielleicht ist in diesem Sinne auch die Abrundung an den Magnesiumkristallen zu deuten, die Straumanis (l. c.) bei der Destillation des Metalles im Vakuum namentlich in der Nähe des verdampfenden Metalles, d. h. dort, wo große Strahlungsdichte herrschte, beobachtete. Aber nur bei größeren Übersättigungen entstehen diese gerundeten Zwischen-

1) Vogel, R., Z. anorg. allg. Chem. **116** (1921) 21.

2) Nacken, R., Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. **1915** II, 133.

3) Lehmann, O., Molekularphysik. Leipzig 1888/89.

4) Stranski, I. N., Z. Kristallogr. **78** (1931) 376.

5) Papapetrou, l. c.



oder Nichtgleichgewichtsformen, dagegen bei kleineren Kristalle mit Vizinalflächen, die allgemein dadurch charakterisiert sind, daß sie sich um so mehr den Grundflächen nähern, je weniger das umgebende Medium übersättigt ist (G. Kalb)<sup>1)</sup>.

Mit steigender Übersättigung folgen nach dem Gesagten auf den von einfach indizierten Flächen begrenzten Kristall Formen mit immer mehr von der Grundfläche abweichenden Vizinalflächen und endlich vollständige Abrundung<sup>2)</sup>.

Man hat demnach zu erwägen, ob ein Häufungseffekt für die Abrundung bei den Kupferbildungen verantwortlich ist. Sicher ist dies der Fall bei den abgerundeten Spitzen der Dendrite. Aber auch bei den kugel- und fadenförmigen Kupferkristallen könnten Argumente zugunsten eines Häufungseffektes angeführt werden: Zusatz von *HCl*-Gas zum Wasserstoff unterdrückt die Abrundung; ebenso entstehen im Schiffchen nur vorn, d. h. dort, wo der Wasserstoff noch nicht durch *HCl*-Gas aus der Reaktion verdünnt ist, ausgesprochene Rundbildungen; sie fehlen gänzlich, wenn der Chlorürdampf mit *HCl*-Gas in den Wasserstoff eingeblasen wird. Ferner nimmt die Tendenz zur Abrundung mit steigendem Atomgewicht des Halogens ab, parallel der Verschiebung des Gleichgewichtes nach der Seite des unreduzierten Salzes hin. Dem ist jedoch entgegenzuhalten, daß die Geschwindigkeit der Kupferlieferung und mithin die »Übersättigung« nicht allein von der Konzentration der reagierenden Gase, d. h. der Entfernung des Systems vom Gleichgewicht, abhängt. Wenn bei den Kugelkristallen und den abgerundeten Fäden ein Häufungseffekt ausschlaggebend wäre, müßten sie bei den in Abschn. C, 3 beschriebenen Versuchen jedenfalls an der Stelle auftreten, wo die stärkste Kupferabscheidung stattfindet; dies trifft aber nicht zu, im Gegenteil scheint die Kupferabscheidung im Innern des Dendritenkranzes irgendwie gehemmt zu sein (vgl. Fig. 5).

c) Infolgedessen ist als weitere Möglichkeit für das Zustandekommen einer Abrundung der Kristalle ein spezifisch chemischer Effekt in Betracht zu ziehen.

1) Kalb, G., Z. Kristallogr. 89 (1934) 400. Kalb mißt den Vizinalflächen offenbar erheblich größere Bedeutung beim Kristallwachstum bei als andere (z. B. Spangenberg, Handwörterbuch der Naturwiss. X. Jena 1934), die sie nur für akzessorischen Stoffansatz in den letzten Stadien der Kristallisation halten.

2) Daß ebene Kristallflächen nicht nur bei der Abscheidung aus Schmelze, Lösung oder Gas, sondern auch bei der Umwandlung fest/fest an nicht allzu große Wachstumsgeschwindigkeiten gebunden sind, zeigte in neuerer Zeit G. H. Müller (Z. Physik 96 (1935) 279) an der Rekristallisation von Steinsalzpaltstücken.

Die Art der Stoffformung, von der die vorliegende Untersuchung handelt, wird namentlich in denjenigen Fällen beobachtet, wo der entstehende Festkörper das unmittelbare Produkt einer chemischen Reaktion ist, das überhaupt, oder wenigstens unter den Bedingungen der Reaktion, nur als feste Phase existieren kann.

In einem solchen Bildungsvorgang sind vor allem zwei Züge charakteristisch. Erstens nimmt die Masse der neuen Phase nicht nur nach Maßgabe der Zudiffusion und der Kristallwachstumsgeschwindigkeit zu, die gemeinsam die Übersättigung (im üblichen Sinne) vor der wachsenden Fläche bestimmen, sondern es schaltet sich außerdem noch die chemische Reaktionsgeschwindigkeit ein. Diese ist ihrerseits wieder vom Zustande an der Oberfläche des wachsenden Körpers abhängig, wenn, wie es bei der Reduktion der Kupferhalogenide wahrscheinlich ist, Autokatalyse vorliegt. Wie bei der elektrolytischen Metallabscheidung wird man nach den zeitlichen Beziehungen zwischen der Reduktion der Metallionen und ihrer Einordnung ins Metallgitter, d. h. ob freie Metallatome auftreten und in welcher Konzentration und Verteilung dies der Fall sein kann, zu fragen haben — und wie dort ist eine Entscheidung vorläufig nicht möglich.

Zweitens gewährt die Koppelung zwischen chemischer Reaktion und Kristallisation anderen Reaktionspartnern Einfluß auf das Wachstum und auf die Gestaltung der neuen Phase. In diesem Sinne wirksame Substanz spielt die Rolle eines »Formungsstoffes«<sup>1)</sup>.

Ein derartiger Formungsstoff wird in der Regel in Gestalt einer Oberflächenschicht mit einer räumlichen Entwicklung, die zwischen der einer einfachen Adsorptionsschicht und der einer selbständigen Phase variiert, in den Bildungsvorgang eingreifen. Seine Wirksamkeit äußert sich in mehrfacher Hinsicht: Er reguliert die Materialzufuhr. Aus beweglicher Masse bestehend sichert er die Teilnahme der Oberflächenkräfte an der Gestaltung des wachsenden Körpers. Er beeinflusst das Wachstum durch Blockierung der aktiven Stellen und vermindert wohl auch die Beweglichkeit der Kristallbausteine in der Oberfläche des wachsenden Kristalles. In dieser Weise schließt der Formungsstoff in seiner Wirkung sowohl den Effekt der Oberflächenspannung als auch den Häufungseffekt in modifizierter Art in sich.

Bei den kugel- und fadenförmigen Kupferkristallen tritt nun allem Anschein nach flüssiges Halogensalz als Formungsstoff auf. Daß flüssiges Chlorür an der Spiegelbildung mitbeteiligt ist, zeigt die direkte

1) Huber, K., *Helv. chim. Acta* 18 (1935) 858.

Beobachtung; seine Beteiligung an der Haarkupferbildung ist schon aus diesem Grunde wahrscheinlich. Kondensation von gasförmigem Chlorür muß auch deshalb erwartet werden, weil die Reduktion endotherm ist und daher gerade am Reaktionsort dem System Wärme entzieht. Weiterhin treten Rundbildungen beim ersten der beschriebenen Verfahren (Abschn. C, 3) nur im Innern der Mischzone der Gase auf, wo noch Salzdampf in höheren Konzentrationen vorhanden ist (bei tieferen würde die Abkühlung nicht ausreichen, um Kondensation herbeizuführen). Schließlich fördert ungleichmäßige Temperatur im Reaktionsraum, die Kondensation von Salzdampf ebenfalls begünstigen muß, die Abrundung.

Unter den Kupferfäden scheint speziell beim Typus *d* der Formungsmechanismus ins Mikroskopische hinein zu reichen. Diese Gebilde sind offenbar so entstanden, daß sich ein feiner Kupferfaden mit Salztropfen beschlug, die erst danach reduziert wurden. Beim Typus *e* bedeckte vielleicht während des ganzen Wachstums ein feiner Chlorürfilm die Oberfläche des Kupfers. Es ist übrigens bemerkenswert, daß Fäden vom Typus *e* stets größere Durchmesser haben als solche vom Typus *d*; vgl. dazu Fig. 23.

In diesem Zusammenhange ist ein Vergleich mit den Erfahrungen, die Koref<sup>1)</sup> bei der Zersetzung von  $WCl_6$  an einem glühenden Wolframdrahte machte, nicht ohne Interesse. Es zeigte sich nämlich, daß eine einkristalline Wolframseele nur in niedrigen Chloriddampfkonzentrationen zu einem kantigen Einkristall auswächst, während sie sich in höheren mit einem radialstrahlig struierten Mantel umgibt.

Nach diesen Ergebnissen würde man auch bei den abgerundeten Kupferbildungen einen radialen Bau erwarten. Wenn trotzdem stets der ganze Faden nur aus einem einzigen Kristall besteht, so hängt dies mit dem Rekristallisationsvermögen des sich abscheidenden Kupfers zusammen, durch welches alle Feinheiten einer primären Struktur ausgelöscht werden: Das Temperaturgebiet der Rekristallisation des Kupfers fällt mit dem der Reduktion zusammen. Die Rekristallisation wird dadurch erleichtert, daß das Kupfer aus Kupferhalogensalz sehr rein ist, was auch in seiner Weichheit zum Ausdruck kommt. Im Vergleich zu den erwähnten Versuchen von Koref ist zu bemerken, daß kalt verformtes Kupfer schon zwischen 200 und 300°, Wolfram dagegen erst oberhalb 1100° rekristallisiert.

### E. Zusammenfassung.

1. Die vorliegende Arbeit handelt von kristallinen Körpern mit regelmäßiger, aber nicht kristallographischer Gestalt. Solche Körper entstehen besonders leicht als Abscheidungsprodukte aus Lö-

1) Koref, F., Z. Elektrochem. 28 (1922) 511.



sungen (»Somatoide«); sie treten jedoch auch auf bei der Bildung einer festen Phase in anderen Systemen. Als ein Beispiel für die Abscheidung aus dem Gaszustande wird das »Haarkupfer« beschrieben, welches bei der Reduktion von Kupfer(I)halogeniden mit Wasserstoff entsteht.

2. Als Grundlage der Untersuchung werden physikalisch-chemische Daten, die für die Deutung der ausgeführten Versuche nötig sind, zusammengestellt.

3. Die Reduktion der Kupfersalze wurde nach zwei verschiedenen Methoden durchgeführt; einmal so, daß ein mit Salzdampf beladener Gasstrom durch eine enge Düse in erhitzten Wasserstoff eingeblasen wurde, und weiter derart, daß ein mit Salz beschicktes Schiffchen im Wasserstoffstrom erhitzt wurde.

Der erste Weg erwies sich als besonders aufschlußreich. In die Mischzone der Gase gebrachte Träger (Glasplatten, Kupfer- und Silberblech) beschlagen sich gleichzeitig mit Kupferabscheidungen — einem dem Träger anhaftenden Spiegel und frei darauf wachsenden Kupferbildungen —, die einer weiten Abstufung des Konzentrationsverhältnisses entsprechen. Im äußern Teil der Mischzone zeigen die freiwachsenden Kupferbildungen die normalen Kennzeichen eines raschen Kristallwachstums, nämlich Skelettformen und Dendrite, im Innern dagegen treten auffallende Abrundungen auf, kugelige Kristalle, Ketten von Kugeln und fadenförmige Bildungen. Namentlich diese letzteren wurden eingehend untersucht als abgegrenzte, charakteristisch gestaltete morphologische Einheiten<sup>1)</sup>. Die Fülle der Formen wurde in einigen Typen dargestellt. Die Kupferfäden weisen stets unigranen Bau auf; Längsachse ist, soweit feststellbar, immer [011].

Die Beziehungen zwischen den beiden Versuchsanordnungen ergeben sich aus den morphologischen Eigenschaften der Reaktionsprodukte. Der Raum über dem salzbeladenen Schiffchen entspricht dem inneren Abschnitt der Mischzone von Chlorürdampf und Wasserstoff; es bilden sich in ihm nur die abgerundeten Formen, diese aber in großer Mannigfaltigkeit.

4. Das axiale Wachstum des kubisch kristallisierenden Kupfers, das in der Haarkupferbildung vorliegt, kann im Anschluß an bekannte Tatsachen über die Kristallisation aus übersättigten Medien als eine Folge überstürzten Kristallwachstums gedeutet werden.

5. Die Rundung an den Kugelkristallen und an den Kupferfäden kann nicht allein auf einem Effekt der Oberflächenspannung am reinen

1) Die Kupferspiegel wurden nur soweit mit berücksichtigt, wie es das Verständnis des Haarkupfers erforderte, da geplant ist, sie in einer weitem kurzen Mitteilung zu beschreiben und mit auf andern Wegen erzeugten zu vergleichen.



Kupfer oder auf einem »Häufungseffekt« beruhen. Sie steht im Zusammenhang mit der speziellen Bildungsweise des Kupfers, die darin besteht, daß die neue, feste Phase ohne Zwischenschaltung eines molekular-dispersen Zustandes aus der chemischen Reaktion hervorgeht, und die zur Folge hat, daß Reaktionspartner als »Formungsstoff« die Kristallisation beeinflussen können. Der Formungsstoff ist bei der Reduktion der Kupfersalze im flüssigen Salz selbst zu suchen.

6. Die Reduktion der Kupferhalogenide gibt in dieser Betrachtungsweise ein schönes Beispiel für die geregelte Verknüpfung verschiedener chemischer und physikalischer Einzelfaktoren und -vorgänge zu einem spezifischen morphologischen Gesamteffekt — eine Art von Ganzheitsbeziehung, für die Kohlschütter<sup>1)</sup> die Bezeichnung »physikalisch-chemische Syntax« vorgeschlagen hat<sup>2)</sup>. Die Reduktion des Salzdampfes, die endotherm ist, findet an der Kupferoberfläche statt, welcher infolgedessen Wärme entzogen wird, wodurch sich auf ihr (innerhalb des Bereichs der Rundungen) Salz kondensiert; diese Veränderung der Oberfläche beeinflußt deren katalytische Fähigkeit und damit die Geschwindigkeit der Reduktion und die Gestaltung des Produktes, womit der Kreis der gegenseitig sich tragenden Einzelprozesse geschlossen ist.

7. Der einfache kristallographische Bau der äußerlich so kompliziert gestalteten Kupferabscheidungen ist durch Rekristallisationserscheinungen bedingt.

Herrn Prof. V. Kohlschütter bin ich für manche Anregung zu großem Dank verpflichtet.

1) Kohlschütter, V., *Helv. chim. Acta* **17** (1934) 1094.

2) Über die Bedeutung der »Ganzheits«-Betrachtung in der unbelebten Natur vgl. auch Mittasch, A., *Z. angew. Chem.* **49** (1936) 417.

Chemisches Institut der Universität Bern, Anorganische Abteilung.

Eingegangen den 20. Januar 1937.

# A Universal X-Ray Photogoniometer.

By Robert B. Hull, Department of Physics, and Victor Hicks, Co-operative X-ray Laboratory<sup>1</sup>), University of Pittsburgh.

## Abstract.

A compact apparatus for making Laue, rotation, and Schiebold-Sauter photograms, without the intermediate transfer of the crystal, has been constructed. Back-reflection photograms may also be made. An accurate horizontal scale and verniers, combined with a microscope which may be used as an autocollimating telescope, facilitates the adjustment of the crystal and permits interfacial angle measurements. All essential parts are adjustable with respect to the goniometer axis. The adjustment and the use of the apparatus are briefly described.

## Introduction.

In order to determine the lattice parameters and space group of a crystal, it is usually necessary to make one or more of the following types of X-ray photograms for each crystal axis: Laue, rotation, oscillation, or Weissenberg; as an alternative to the last photogram, one of the type developed by Schiebold<sup>2</sup>) and Sauter<sup>3</sup>) may be employed. It is desirable to obtain as many of these photograms as possible without transferring the crystal from one type of camera to another in order to avoid re-orientation of the crystal axis. When the crystal symmetry is lower than orthorhombic, it may be desirable, in addition, to obtain the axial angles from optical measurements. A camera which permits the preparation of the photograms generally required for one crystal axis without re-orientation of the crystal, and which allows rough optical measurements, has been constructed, and is here described<sup>4</sup>).

This apparatus, designated as an X-ray photogoniometer, employs, in addition to Laue and rotation cameras, a Schiebold-Sauter disc. The essential parts are: (1) a vertical axis with a goniometer head, to which there are attached verniers to read on a horizontal circle; (2) an aperture system, the axis of which can be adjusted with respect to the

1) The Co-operative X-ray Laboratory is sponsored jointly by the Departments of Physics and of Chemistry and Mellon Institute of Industrial Research at the University of Pittsburgh.

2) Schiebold, E., *Ergebnisse der Technischen Röntgenkunde* **2** (1931) 87; *Z. Kristallogr.* **86** (1933) 370.

3) Sauter, E., *Naturwiss.* **20** (1932) 889; *Z. Kristallogr.* **84** (1933) 461, 85, 156; *Z. physik. Chem.* **23** (1933) 370.

4) A brief description of this instrument appears in *Rev. Sci. Instrum.* **7** (1936) 464.

goniometer axis; (3) a stationary flat cassette; (4) a rotating circular cassette; (5) a stationary cylindrical cassette; and (6) a microscope, which, with the addition of a negative lens, may be used as a telescope. The cassettes, as well as the microscope, may be adjusted with respect to the goniometer axis, and may be removed and replaced without requiring readjustment. The square and circular cassettes, and the microscope, are mounted alternatively on a horizontal arm which may be rotated  $120^\circ$  to either side of its central position. The general arrangement of the present instruments follows, in some respects, that of an X-ray photogoniometer designed by J. D. Bernal<sup>1)</sup>. However, desire for compactness and simplicity, among other considerations, has led to changes in the design of the cassettes, their mountings, and the pinhole support, as well as other parts; further, the Schiebold-Sauter cassette has been added. No part of the instrument extends more than 7.5 cm. from the vertical axis towards the X-ray tube. Moreover, the whole apparatus may be enclosed in a simple lead shield.

### Description.

**Vertical axis and circle.** The vertical axis and horizontal scale were obtained from a Gaertner type L-110 spectrometer. The collimator and telescope arms, and the prism platform were removed,



Fig. 1.

as shown in Fig. 1. The tripod of the spectrometer was cut off at (D) and the hub was set into a steel disc provided with leveling screws. This construction was adopted to accommodate the apparatus to a permanently mounted X-ray tube; it affords the incidental advantage that one of the goniometer arms rests on the disc.

The goniometer head is mounted so that it may be adjusted vertically. The uppermost hub on this spectrometer rides on a cone

bearing on the hollow axle; the lower end of this hub carries the cover plate for the horizontal scale as well as the verniers. Keyed internally to this hub is an externally threaded cylindrical cap (A), Fig. 2. A knurled sleeve (B) is screwed over this cap and is held to the cover plate by a

1) Bernal, J. D., *J. Sci. Instrum.* **4** (1927) 273; **5** (1928) 244; **6** (1929) 314, 346.

split ring fitting in a groove cut in the sleeve. Rotating (*B*) thus raises or lowers (*A*), which is prevented from rotating by the keys and keyways. The goniometer head and cross slides are mounted on a slightly tapered rod which fits into a corresponding hole on the cylindrical cap. Inasmuch as the removal and replacement of the goniometer head during the course of obtaining data on an adjusted crystal is not anticipated, the chief function of this tapered fitting is to hold the goniometer head securely.

A 96 tooth bronze gear (*C*) is screwed to the cover, and is driven by a steel worm visible in Fig. 3. A brass ring is mounted over this gear.

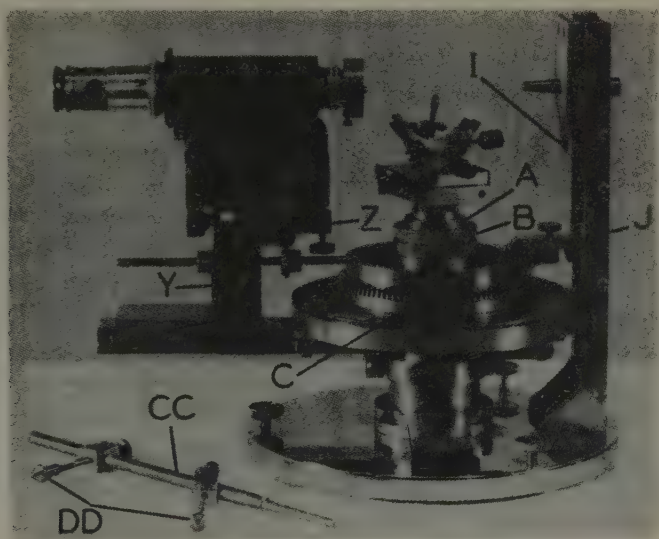


Fig. 2.

The lower portion of the aperture mounting carries a clamp (*J*) which may be swung down upon the ring; this clamp may be moved by a slow motion screw, thus providing for delicate adjustment of the crystal with respect to the X-ray beam.

**Aperture mounting.** The aperture system is the conventional type of pinhole. This fits into a sleeve on a bent plate (*E*), Fig. 3, and is secured by a knurled nut. The supports for the bent plate are two vertical bars (*F*); these bars are joined by a shorter plate which is partly cut away, and these three members are fastened to the circular base. Between these two bars, at the top, is a steel screw which rides in two



conical bearings on the braces, and which is provided centrally with a knurled head (*G*). This screw runs in a threaded yoke (*H*) on the pinhole plate. Turning the screw can thus bring the axis of the pinhole into intersection with the goniometer axis. The threads of the yoke are split, and may be locked on the translating screw by two auxillary screws. Rotation of the pinhole plate about the translating screw as an axis is accomplished by turning a lower screw (*I*), Fig. 2, against a stout spring.

Stationary flat cassette. The frame of the Laue cassette, which is shown in position in Fig. 3, has been cut from a plate of alu-

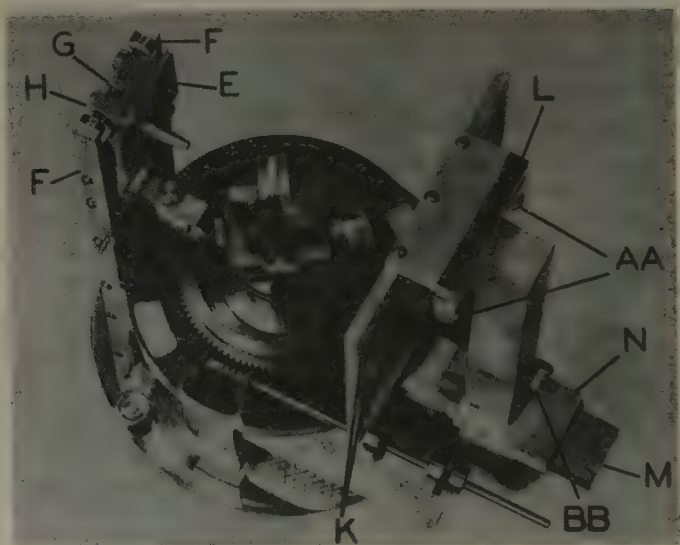


Fig. 3.

minum, and is provided with three internal steps. The cover, provided with two corresponding steps to act as a light trap, is held in place by two stout springs (*K*) which fit under the edges of the frame. The cassette accommodates a 5 by 5 inch Patterson Fluorazure intensifying screen. A bracket attached to the frame carries a steel bar (*L*) having, on its lower side, a conical recess and a groove.

The horizontal circle of the goniometer may be rotated about the main axis, and can be fixed with respect to the hub by the usual locking and slow motion screws. A flat arm, 3.2 cm. wide, is attached to the under side of the circle; grooves have been cut into this arm to con-

stitute a pair of ways. The carriage (*N*), Fig. 3, for the flat cassette supports a vertical square tube bearing a cross-arm through the extremities of which there have been threaded two vertical screws (*AA*). The recess and groove on the cassette bracket rest on these screws. A horizontal screw (*BB*), threaded through the lower portion of the vertical tube, provides the third supporting point for the cassette. No clamps or springs are required, since, by this arrangement, the weight of the cassette holds it in place.

**Rotating circular cassette.** The upper end of the square tube on which the rotating cassette is mounted is fitted with a long brass bearing (*U*), Fig. 5. The axle is provided with a removable collar and knurled screw at one end; the other end is fastened to a 96 tooth bronze pinion and to an aluminum plate 21 cm in diameter. On a bracket on the side of the upright post are mounted two bearings for a steel shaft; to one end of this shaft is fastened the driving worm (*V*) for the pinion; to the other, a bronze miter gear (*W*) which meshes with another miter gear of the same size on the shaft carrying the worm for the horizontal pinion. The crystal and the cassette are thus rotated with the same an-



Fig. 4.

gular speed about intersecting perpendicular axes. In view of the thrust of the gear system, a rigid rather than a three-point mounting appears more suitable for this cassette; a thin shim at the bottom of the post may be sufficient to correct slight errors in machining.

The circular film is held in the cassette by a flanged ring (*X*), which is fastened at the back of the aluminum plate by swinging spring leaves engaging in slots in the ring. The cassette may be removed, along with the axle, by releasing the collar on the back of the axle. The axle is hollow, and circular apertures may be inserted in either end, so that photograms may be made by the back-reflection method.

**Cylindrical cassette.** The cylindrical cassette is shown in Fig. 4. The frame is made from two rings of duraluminum held together by two vertical members. The front member (*P*) is slotted so that it can be slipped over the pinhole; the back member (*Q*) is provided with a hole for the emergence of the primary X-ray beam. The rings have a step (*R*) turned to correspond to a film radius of 5 cm., and two other steps are provided as light traps. Two semicylindrical doors, bent from aluminum sheets, are hinged on the back bar; these are held in place,

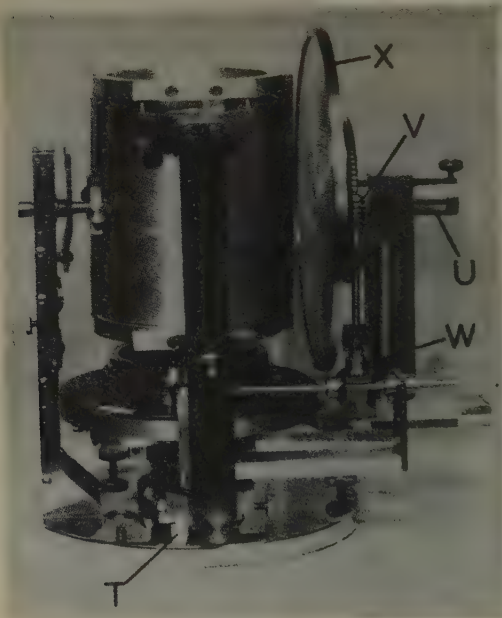


Fig. 5.

when closed, by two spring latches (*S*), thus securely holding the film against the step (*R*). When the doors are closed they also press against a spring brass strip on the back member, so that the film is held even by the portion of the camera not covered by the doors. Opening the doors automatically separates this brass strip from the rings, providing clearance for the introduction of the film in its paper envelope. An exit through the film for the primary beam may be

provided by inserting a punch in the hole in the back member. A slot (*O*) is provided in one door for the emergence of the zero layer line.

Each of the rings carries a bar with a recess and a groove; the mounting of this cassette is thus similar to that of the stationary flat cassette; moreover, the cassette may be used with either ring uppermost by turning its supporting arm (*T*), Fig. 5, about the main hub to either side of the X-ray beam.

The arm (*T*) rests upon the flat base, and may be clamped securely to the hub. Ways like those on the arm provided for the flat cassettes

are milled on this lower arm. The slide riding on the lower arm carries a transverse set of ways, and the slide riding on these second ways carries the post for the cylindrical cassette; this permits radial as well as tangential adjustment of the cassette support. The whole ways system is approximately under the center of gravity of its load.

**Driving mechanism.** The shaft carrying a miter gear and a worm for the horizontal pinion is coupled, by two universal joints, to a  $1/75$  horsepower synchronous motor with a reducing gear giving a shaft speed of about 25 r. p. m.<sup>1)</sup> The crystal and the rotating disc thus make one rotation in about 4 minutes. The bracket supporting the horizontal shaft is clamped to the hub, and it may be set at any position about the goniometer axis, or removed without disturbing the other parts of the instrument.

**Microscope.** The mounting of the microscope<sup>2)</sup> will be made clear by reference to Fig. 2. A hole has been bored into the square pillar (Y) to take an aluminum rod; the rod is fixed to the slide by a screw and washers. An arm (Z) is attached to the rod, and the rod may be turned slightly by means of opposing screws which bear on this arm. The microscope is hinged to the back of the arm by means of a pin, and rests on a screw through the front of the arm.

The microscope is provided with a 48 mm. objective and a 5 X ocular for centering the crystal on the goniometer head. A ring has been turned to fit over the straight portion of the objective, and a  $-15$  diopter lens is hinged on this ring by a single pin. This lens, with the introduction of a Gauss eyepiece, converts the microscope to an auto-collimating telescope.

### Adjustment of the Apparatus.

From the preceding description it should be apparent that, as all essential parts of the photogoniometer may be adjusted with respect to the main axis, extremely precise machining is not required, except possibly in the turning of the rings on which the film in the cylindrical cassette bears. The methods of adjusting the parts will be described in the following sections; for the most part these methods are conventional ones.

**Cylindrical Cassette.** An auxiliary adjusting device is provided

---

1) Made by the Bodine Electric Company, Chicago, Illinois, Catalog number B 2246—72, with  $72\frac{1}{4}$  to 1 worm gear reducer.

2) Made by the Bausch & Lomb Optical Company, Rochester, N. Y. Catalog No. 34-29-04.



to aid in bringing the axis of the cylindrical cassette into coincidence with the main axis of the photogoniometer. The device (*CC*), Fig. 2, consists of a rod with a tapered end which may be inserted in place of the goniometer head. This rod carries two sliding clamps to which are fastened the screws (*DD*), on which are threaded rather long knurled nuts with pointed ends. With this device in place, the cassette is adjusted by means of the leveling screws, and the radial and tangential slides, until the points of the nuts can be made to rub lightly on the inside of both the top and bottom rings of the cassette while the goniometer head holder is rotated about the vertical axis. H. P. Klug<sup>1</sup>) has pointed out that a Universal Dial Test Indicator may be used in this adjustment.

**Pinhole.** The goniometer head is next mounted, and the microscope set in any position. A pin on the goniometer head is brought into the axis of the photogoniometer. The pinhole is then adjusted laterally so that this pin appears centrally on the pinhole axis. The axis of the apertures then intersects the main axis of the goniometer but may not be perpendicular thereto. A small double surface mirror<sup>2</sup>) is then mounted on the goniometer head. This mirror and the pinhole are then simultaneously adjusted so that the image of the end of the pinhole formed by either surface of the mirror appears centrally on looking through the pinhole. The axis of the apertures is then perpendicular to the goniometer axis. Cross-hairs mounted on the apertures will help to avoid parallax in this adjustment.

**Flat Cassettes.** The mirrors are then removed from the axis of the apertures by one of the available translational motions on the goniometer head, and the flat cassette is mounted. A mirror held on the flat surface of this cassette permits its adjustment perpendicular to the axis of the pinhole in a manner analogous to the adjustment of the pinhole itself. During this adjustment the flat cassette is rotated about the main axis into its adjusted position, and then the horizontal circle is locked. The correctness of the adjustment of the rotating circular cassette may be verified at this point in a similar manner.

**Microscope.** The double surface mirror, which was adjusted so that its surface was parallel to the main axis of the spectrometer during the orientation of the pinhole, is now returned to its former position perpendicular to and intersecting the aperture axis; the upper hub is

1) Klug, H. P., *Rev. Sci. Instrum.* **3** (1934) 439.

2) The writers are grateful to Dr. Archer Hoyt of the Gulf Research Laboratories for supplying this mirror. It was made by cementing together two small pieces of a microscope cover glass which had been coated with a film of aluminum.

then fixed by the clamp (*J*), Fig. 2. Using the microscope as a telescope with a Gauss eyepiece, the reflected image of the cross-hairs may be brought into coincidence with the actual cross-hairs by means of the opposing screws and the tilting screw on the microscope support. The axis of the telescope should then be parallel to the axis of the apertures.

The microscope and the flat cassettes may now be turned to other measured angles with respect to the axis of the apertures by clamping the upper hub and rotating the horizontal circle.

**Orientation of a Crystal.** A crystal may be adjusted approximately by observation through the microscope. When the crystal faces have a splendid luster, they may be oriented by using the microscope as an autocollimating telescope; under these conditions angles between faces in a vertical zone may be measured on the horizontal circle. When the reflecting power is low, however, a sufficiently close orientation may be made by reflected light without the use of the negative lens.

### Exposures.

With a Fluorazure intensifying screen, Laue photographs are a matter of a few minutes. With filtered copper radiation supplied from a tube operating at 45 to 50 kV. and 30 mA., rotation photographs may be made in one to two hours, and Schiebold-Sauter photographs in

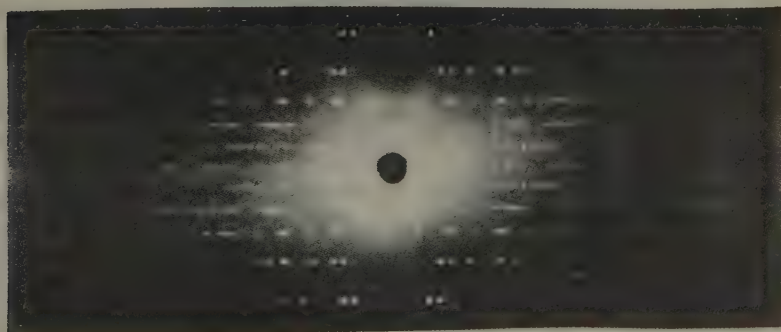


Fig. 6. A *b*-axis rotation photograph of nickel acetate tetrahydrate.

two to four hours, depending, of course, on the size of the crystal and the pinhole apertures. At the start of the Schiebold-Sauter photograph the position of the crystal is read on the horizontal scale and reference marks are made on the circular film by means of pin pricks or some other convenient device.

The method of making back-reflection photograms has been indicated previously.

An example of a rotation photogram obtained for nickel acetate tetrahydrate is shown in Fig. 6; Fig. 7 shows the Schiebold-Sauter photogram of the zero layer line obtained with the disc rotating per-



Fig. 7. A zero layer line Schiebold-Sauter photogram of nickel acetate tetrahydrate rotating about the  $b$ -axis, film perpendicular to the primary X-ray beam.

pendicular to the X-ray beam. It may be seen readily that the adjacent reflections on the zero layer line of the rotation photogram are amply separated on the Schiebold-Sauter photogram.

#### Interpretation.

The positions of the spots on the Schiebold-Sauter film rotating about an axis coincident with the primary X-ray beam are expressible in terms of the parameters  $\zeta$  and  $\xi$  of Bernal's chart for rotation photograms. This may be illustrated for a monoclinic crystal rotating about the  $b$  axis.

The initial orientation may be taken as that with the Schiebold-Sauter disc on and perpendicular to the positive  $c$  axis. The positions

of the spots may be expressed in terms of polar co-ordinates, the origin of which may be taken as the center of the photogram and the projection on the photogram in its initial position of the mid-line of the slot in the cylindrical cassette. The length  $r$  of the radius vector to a spot is

$$r = s \tan 2\theta = s \tan 2(\sin^{-1} \xi/2),$$

where  $s$  is the perpendicular distance between the cassette and the crystal, and  $\theta$  is the Bragg angle. The angle to the radius vector may be taken as positive when measured in the direction opposite to that of the rotation of the cassette.

If  $\delta_{h0l}$  is the angle between the positive  $c$  axis and a  $(h0l)$  plane, it may be shown readily that

$$\sin \delta_{h0l} = l \lambda / c_0 \xi,$$

where  $\lambda$  and  $c_0$  have their usual significance; if  $h$  and  $l$  have the same sign,  $\delta_{h0l}$  is to be taken greater than the supplement of  $\beta$ . In order for a diffraction to occur and be recorded, the crystal (and likewise the circular cassette) must be turned through an angle  $\delta_{h0l} \pm \theta$  from its initial position, depending upon whether the slot in the cylindrical camera is located in the direction of the negative or positive  $a$  axis for the initial orientation.

Similar relations will hold for all the axes of crystals of orthorhombic or higher symmetry. A treatment of the more general case when the rotating circular cassette is not perpendicular to the axis of apertures is given by E. Schiebold<sup>1</sup>).

### Acknowledgments.

The writers are very grateful to Dr. W. L. Fink of the Aluminum Research Laboratories, and to Dr. C. S. Barrett of the Metals Research Laboratory at Carnegie Institute of Technology, for some helpful suggestions in the design of the rotating circular cassette and its mounting. The writers are also very grateful to Mr. George Schindler and Mr. William Wurth, instrument makers in the shops of the Physics Department, University of Pittsburgh, for constructing the photogoniometer.

1) Schiebold, E., Z. Kristallogr. 86 (1933) 370.

Received 10 December 1936.



## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

### Notes on the Identification of Minerals in Clays by X-ray Diffraction<sup>1)</sup>.

By G. L. Clark, R. E. Grim and W. F. Bradley, Chemistry Department,  
University of Illinois and the Illinois State Geological Survey.

Recent articles on the identification of clay minerals in studies of the colloidal fractions of clays, shales, soils, mucks, etc.<sup>2)</sup> have suggested the advisability of making a short report of the technique now being employed in the laboratories of the Illinois State Geological Survey in making such examinations.

The tendency of wet clay particles to orient with their cleavage faces parallel to a surface as they dry has been noted earlier<sup>3)</sup>, and this property



Fig. 1.

Fig. 1. Powder pattern of clay (kaolinite-mica).

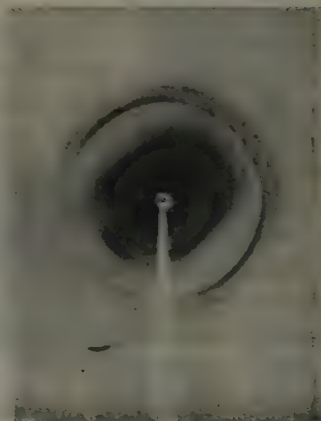


Fig. 2.

Fig. 2. Fiber pattern of flake of clay (kaolinite-mica).

used in facilitating optical work. It is quite simple then, to employ such oriented single flakes in diffraction work, obtaining from them a "fibre-diagram" rather than the conventional powder pattern. 001 reflections are

1) Communicated with the permission of the Chief, Illinois State Geological Survey, Urbana, Illinois.

2) Jacob, A., Hofmann, U., Loofmann, H., and Maegdefrau, E., *Beih. zu d. Z. Ver. dtsh. Chem.* Nr. 21 (1935) 11—19. — Bray, R. H., Grim, R. E., Kerr, P. F., *Bull. Geol. Soc. Amer.* 46 (1935) 1909—1926. — Correns, C. W., und Memel, M., *Z. Kristallogr.* 94 (1936) 337—348. — Nagelschmidt, G., *Z. Kristallogr.* 87 (1934) 120—145.

3) Grim, R. E., *Jour. Sed. Petr.* 4 (1934) 45—47.

of greatest significance in the identification of clay minerals, and by this technique they occur arranged along one axis of the film. In the case of mixtures the recurrence of successive orders of basal reflections is particularly obvious when they are so segregated. Moreover, these short arcs are not easily confused with the *Br* and *Ag* absorption edges so commonly observed <sup>1)</sup>, which are due to the diffraction of general radiation of short wave lengths



Fig. 3. Oscillation pattern of flake of micaceous clay.

by prismatic planes of the clays, or, in case where quartz is present, from the 101 planes in quartz. When using copper radiation these edges fall coincident with diffracted radiation from spacings of about 14 Å, 11 Å, 10 Å and 7.4 Å, spacings near those commonly encountered in montmorillonite, micas, kaolinite, or metahalloysite. Figs. 1 and 2 are respectively powder and fibre

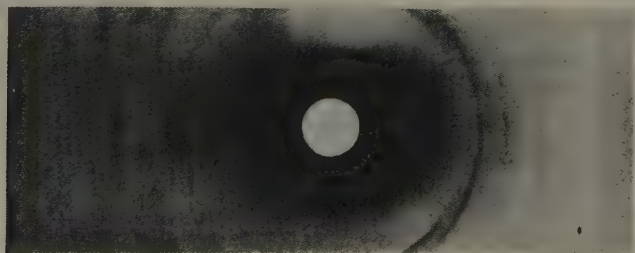


Fig. 4. Oscillation pattern of flake of kaolinitic clay.

diagrams of a clay composed of kaolinite and a mica. In Fig. 2 absorption edges at angles corresponding to 14 Å and 7.4 Å can be seen in the upper left and lower right quadrants.

By mounting such oriented flakes on a modified Bragg oscillating spectrograph, it is also possible to record reflections from many more orders of the basal reflections than can easily be identified in powder patterns. Figs. 3 and 4 are reproductions of patterns so taken, one predominantly micaceous, and one predominantly kaolinitic. Table I includes a comparison

1) Sisson, W. A., Clark, G. L. and Parker, E. A., J. Amer. Chem. Soc. 58 (1936) 1635—1638.

of observed and calculated relative intensities composited from sets of oscillation diagrams in which the angle at which the X-ray beam was incident on the flat flake was varied from almost  $0^\circ$  to about  $60^\circ$ .

Table I.

Indices	<i>d</i> Observed	Intensity Observed	Calculated <i>F</i> values for Kaolinite <sup>1)</sup>
(002 Mica)	10	w	
002	7	s	44
(004 Mica)	5	w	
004	3.51	ss	77
(006 Mica)	3.32	m	
006	2.34	m	26
(0.0.10 Mica)	1.98	w	
008	1.77	w	11
0.0.10	1.40	w	20
0.0.12	1.17	ww	23
			Calculated <i>F</i> values for Muscovite <sup>1)</sup>
002	9.98	s	15
(002 Kaolinite)		w	
004	4.97	m	26
(004 Kaolinite)		w	
006	3.31	ss	40
008	2.48	?	18
0.0.10	1.98	s	57
0.0.12		—	9
0.0.14	1.41	w	24
0.0.16	1.24	m	30
0.0.18		—	7
0.0.20	0.99	ww	16
0.0.22	.90	w	20

The mineral of columns 5—8 is a common constituent of many clays and shales as shown by a study of materials from Illinois. It is a member of the mica family, being very closely related to muscovite although not identical with this species<sup>2)</sup>.

Modifications of this technique when applied to montmorillonite have also led to some interesting observations on the nature of its swelling, which will be reported separately.

1) Calculated intensities for muscovite taken from Jackson and West (Jackson, W. W. and West, J., *Z. Kristallogr.* **76** (1930) 211—227); for kaolinite from Gruner (Gruner, J. W., *Z. Kristallogr.* **83** (1932) 75—88).

2) A manuscript describing the mineral in detail and discussing its relation to other micas is in preparation.

Received 4 January, 1937.

## Cerussit von Felsőbánya und Almásbánya.

Von L. Tokody in Budapest.

Nach dem Erscheinen meiner Monographie über die kristallographischen Verhältnisse der ungarischen Cerussite<sup>1)</sup> wurden in der Mineraliensammlung des Ungarischen Nationalmuseums zwei bisher aus Ungarn unbekannte Cerussite gefunden. Die zwei Fundorte sind: Felsőbánya (Komitat Szatmár) und Almásbánya (Komitat Arad)<sup>2)</sup>. Ich beschreibe im folgenden die kristall-morphologischen Verhältnisse der Cerussite dieser Fundorte als Ergänzung meiner erwähnten Arbeit.

Von Felsőbánya besitzen wir zwei verschiedene Cerussite. Der eine wurde schon früher durch S. Koch<sup>3)</sup> untersucht, der die Eigenschaften dieser Kristalle beschrieb. An den gelblichgrauen Cerussitkristallen, die in den Hohlräumen eines verwitterten Andesits mit Galenit und Quarz vorkommen, treten nach S. Koch die folgenden Formen auf:  $b$  (010),  $m$  (110),  $x$  (012),  $i$  (021) und  $p$  (111). Die Kristalle sind tafelig nach  $b$  (010) und in der Richtung der  $a$ -Achse verlängert. Juxtapositionszwillinge nach  $m$  (110).

Das Ungarische Nationalmuseum verwahrt ein Gangstück von Felsőbánya, in dem ebenfalls Cerussit zu finden ist. Die Entwicklung dieser Cerussite ist von dem Typus der von S. Koch untersuchten Kristalle wesentlich verschieden.

Der von mir untersuchte Cerussit kommt an Galenit aufgewachsen vor. Der Galenit ist von Limonit bedeckt.

Die glasglänzenden, durchscheinenden Cerussitkristalle sind von gelblich-weißer Farbe, ihre Länge — in der Richtung der  $c$ -Achse — ist 0,75—2 mm, ihr Durchmesser 0,25—0,75 mm. Die Kristalle sind formenarm. An drei gemessenen Kristallen konnte ich nur die folgenden fünf Formen bestimmen:

$a$  (100)    $b$  (010)    $m$  (110)    $i$  (021)    $p$  (111)

Die Verteilung dieser Formen ist an den einzelnen Kristallen die folgende:

Kristall I.	$a$ $b$ $m$ $i$
Kristall II.	$b$ $m$ $i$ $p$
Kristall III.	$b$ $i$

$b$  (010) erscheint mit großen Flächen, diese sind in vertikaler Richtung stark gestreift, auch horizontale Riefung ist an ihnen oft bemerkbar. Die vertikale Streifung verursacht die Oszillation der sehr schmalen Flächen der Formen  $a$  (100) und  $m$  (110), während die horizontale Riefung durch die Wiederholung der Form  $i$  (021) entsteht. Die Formen  $a$  (100) und  $m$  (110)

1) Tokody, L., Kristallographische Monographie der ungarischen Cerussite. Z. Kristallogr. **63** (1926) 385—456.

2) Die heutigen offiziellen Bezeichnungen sind: Felsőbánya = Baia Sprie (Distr. Satu Mare, Rumänien), Almásbánya = Cioaca Neamțului bei Agriș (Distr. Arad, Rumänien). Red.

3) Koch, S., Adatok Magyarország ásványainak ismeretéhez. (Beitr. zur Kennt. d. Mineralien Ungarns.) Ann. musei nation. hung. **25** (1928) 444—445.



entwickeln sich nie zu großen Flächen; sie sind immer nur als feine Streifen zu beobachten. Die Flächen von  $i$  (021) sind groß, aber meistens gekrümmt, manchmal auch — in der Nähe von  $b$  (010) — gerieft.  $p$  (111) kam untergeordnet nur an einem Kristalle vor.

Die untersuchten Kristalle sind ohne Ausnahme Penetrationsdrillinge nach  $m$  (110). Diese Drillinge bestehen im wesentlichen aus den Formen  $b$  (010) und  $i$  (021); die anderen festgestellten Formen  $a$  (100),  $m$  (110) und  $p$  (111) spielen nur eine ganz untergeordnete Rolle in der Kombination. Die Kristalle sind nach der  $c$ -Achse verlängert, somit zeigen sie vollkommen die der Kombination des hexagonalen Prismas und der Pyramide entsprechende Ausbildung (Fig. 1). Das Bild gestaltet sich noch vollkommener durch das Fehlen von einspringenden Winkeln. — Derart das hexagonale System nachahmende Kombinationen von Cerussit wurden an ungarischen wie an anderen Vorkommen gefundenen Kristallen öfters beobachtet.

Die gemessenen und berechneten Winkelwerte teile ich in der folgenden Zusammenstellung mit.

	gemessen	berechnet
$b : i = (010) : (021) =$	$34^{\circ} 43'$	$34^{\circ} 39' 58''$
$i : i = (021) : (0\bar{2}1) =$	$110 \quad 24$	$110 \quad 40 \quad 04$
$i : m = (021) : (110) =$	$64 \quad 30$	$64 \quad 38 \quad 26$
$b : p = (010) : (111) =$	$65 \quad 07$	$65 \quad 0 \quad 16$

Von den zur Bestimmung der Zwillingslage dienenden Winkelwerten sollen ebenfalls einige angeführt werden.

	gemessen	berechnet
$a : b' =$	$27^{\circ} 26'$	$27^{\circ} 14' 10''$
$b : \bar{b} =$	$54 \quad 53$	$54 \quad 28 \quad 25$
$b : \bar{b}' =$	$62 \quad 19$	$62 \quad 45 \quad 50$
$m : m'' =$	$54 \quad 16$	$54 \quad 28 \quad 25$
$m : m =$	$62 \quad 15$	$62 \quad 45 \quad 50$
$i : i =$	$50 \quad 15$	$50 \quad 43 \quad 09$
$i : m =$	$115 \quad 50$	$115 \quad 21 \quad 34$
$i : p =$	$3 \quad 11$	$3 \quad 33 \quad 38$

Die Abweichung zwischen den gemessenen und berechneten Winkelwerten wurde durch die starke Riefung bzw. durch die Krümmung der Kristallflächen verursacht. Besonders schwierig war es, in der Zone [001] gute Winkelwerte zu erhalten, denn so, wie die Penetrationsdrillinge der Cerussite sich der hexagonalen Symmetrie nähern, so nähern sich — infolge der gegenseitigen Abweichung — die in der Nähe von  $60^{\circ}$  liegenden Winkelwerte der Zone [001] dem Idealwert von  $60^{\circ}$ <sup>1)</sup>, auf dessen strukturelle Bedeutung neuerdings H. Tertsch hingewiesen hat<sup>2)</sup>.

1) Goldschmidt, V., Zur Theorie und Diskussion der Viellinge. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 15 (1902) 562—593.

2) Tertsch, H., Bemerkungen zur Frage der Verbreitung und zur Geometrie der Zwillingsbildungen. Z. Kristallogr. 94 (1936) 488.

Die kristallographischen Eigenschaften der Cerussite von Almásbánya habe ich in ungarischer Sprache schon bekannt gemacht<sup>1)</sup>.

Die Begleitminerale dieses Cerussits sind Quarz, Galenit, Chrysokoll und einige Haematitschuppen.

Die diamantglänzenden, durchscheinenden Cerussitkristalle von Almásbánya sind von lichtbrauner Farbe. Ihre größte Dimension ist 1 mm. An zwei Kristallen hatte ich die folgenden sieben Formen festgestellt:

$b(010)$   $m(110)$   $r(130)$   $i(021)$   $k(041)$   $x(042)$   $p(111)$

Die beobachteten Kombinationen sind:

Kristall I.  $b m i k x p$

Kristall II.  $b r i k x p$

Die Flächen der Zone  $[100]$  sind ohne Ausnahme stark gerieft in Richtung der Zonenachse. Die Form  $b(010)$  ist mit streifenförmigen Flächen entwickelt.

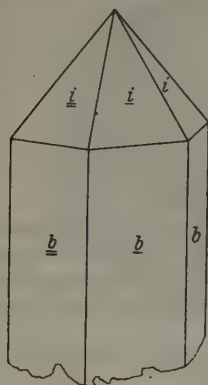


Fig. 1.

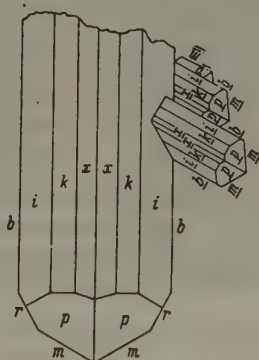


Fig. 2.

Die Flächen von  $i(021)$ ,  $k(041)$ ,  $x(042)$  sind in verschiedenen Dimensionen ausgebildet; einmal erreicht die eine, in einem andern Fall eine andere eine größere Entwicklung in den Raumquadranten; aber sie waren an beiden Kristallen vollzählig erkennbar.

Die am Cerussit so häufige Form  $m(110)$  kam nur am ersten Kristall mit einer einzigen schmalen Fläche vor. An dem Zwillingsindividuum desselben Kristalles war sie ebenfalls mit einer schmalen Fläche zu beobachten. Am zweiten Kristall trat  $m(110)$  nicht auf, an ihrer Stelle erschien  $r(130)$  mit einer einzigen gut spiegelnden, kleinen Fläche.

Die vollkommensten Flächen beider Kristalle gehören zur Form  $p(111)$ .

Die Kristalle sind nach der  $a$ -Achse säulenförmig verlängert.

Beide Kristalle sind Juxtapositionszwillinge nach  $m(110)$ . Die sich in Zwillingsstellung befindenden Kristalle zeigen dieselbe Kombination wie der

1) Tokody, L., Anglezit, cerussit és wulfenit új magyarországi előfordulásai. (Neues Vorkommen des Anglesits, Cerussits und Wulfenits in Ungarn.) Földtani Közlöny 54 (1934) 344—346.

Hauptkristall, nur sind sie kleiner als der letztere. Die Zwillingseindividen wiederholen sich in paralleler Stellung, es treten sogar auf ihnen — als jüngere Sproßbildungen — von neuem Zwillingskriställchen nach  $m(110)$  auf und so erhalten wir Juxtapositionsdrillinge. — Das teilweise idealisierte Bild der Kristalle zeigt die Fig. 2.

Zur Feststellung der Formen und des Zwillingsgesetzes dienten die folgenden Winkelwerte.

	gemessen	berechnet
$b : i = (010) : (021) = 34^\circ 38'$		$34^\circ 39' 58''$
$: k = : (011) = 54 \ 18$		$54 \ 07 \ 59$
$: x = : (012) = 70 \ 11$		$70 \ 07 \ 30$
$m : p = (110) : (111) = 35 \ 52$		$35 \ 45 \ 48$
$r : i = (130) : (021) = 43 \ 40$		$43 \ 48$
$: p = : (111) = 45 \ 19$		$45 \ 19 \ 56$
$p : b = (111) : (010) = 65 \ 03$		$65 \ 0 \ 16$
$: k = : (011) = 44 \ 03$		$43 \ 50 \ 50$
$: p = : (\bar{1}\bar{1}1) = 49 \ 56$		$49 \ 59 \ 28$
$: p = : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 71 \ 34$		$71 \ 34 \ 36$
$m : \bar{m} = 54 \ 43$		$54 \ 28 \ 25$
$k : \bar{k} = 35 \ 49$		$35 \ 31 \ 44$
$p : \bar{k} = 43 \ 08$		$43 \ 50 \ 50$
$p : i = 3 \ 36$		$3 \ 33 \ 38$

Die untersuchten Kristalle werden in der Mineraliensammlung des Ungarischen Nationalmuseums aufbewahrt und wurden mir von Herrn Dr. Viktor Zsivny, Direktor des Museums, zur Untersuchung gütigst zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen innigsten Dank ausspreche.

Mineralogisch-petrographisches Institut d. Kgl. Ung. Pázmány P. Universität zu Budapest.

Eingegangen den 8. Februar 1937.

## Umkristallisieren von kleinen Mengen.

Von Max Perutz in Cambridge (England).

Wenn man aus kleinen Substanzmengen Kristalle züchten will, deren Größe und Form den Anforderungen einer röntgenographischen und optischen Untersuchung entsprechen, erweisen sich die in der Kristallographie üblichen Methoden aus verschiedenen Gründen oft als unzweckmäßig. Es wurde daher versucht eine Methode aus der Mikrochemie sinngemäß zu übertragen.

Einige Milligramm der Substanz werden in ein etwa 10 cm langes Glasröhrchen gefüllt, die gerade erforderliche Menge Lösungsmittel zuge- tropft und darüber ein kleiner Wattebausch eingeführt, der später als Filter dient. Die Watte wird womöglich in ein Stückchen Seide oder Leinwand eingewickelt, da die Kristalle von den lockeren Baumwollfasern schwer zu entfernen wären. Dann wird das Röhrchen über dem Filter ein wenig ver- engt und 1 cm weiter oben zugeschmolzen (Fig. 1).

Das Röhrchen wird nun in ein Bad gehängt, bis zur klaren Lösung der Substanz erhitzt und durch einige Tage zum Kristallisieren langsam abgekühlt; dann wird es umgekehrt in eine Zentrifuge gebracht und die Mutterlauge bei nicht zu hoher Tourenzahl abgeschleudert. Die völlig trockenen Kristalle haften jetzt nur lose an den Gefäßwänden und am Filter; sie können ohne Gefahr des Zerbrechens nach dem Aufschneiden des Röhrchens mit einer Nadel vom Filter abgelöst und voneinander getrennt werden (Fig. 2).

Eine andere Methode, die zwar kleinere Kristalle liefert, aber schneller zum Ziel führt, ist die folgende:

Man löst einige Milligramm der Substanz in einer kleinen Eprouvette und gießt die klare Flüssigkeit nach dem Erkalten auf ein Glasplättchen, an dessen Ecken man vorher kleine Kitt-Kügelchen aufgeklebt hat. Sofort nach dem Ausgießen drückt



Fig. 1  
nat. Größe

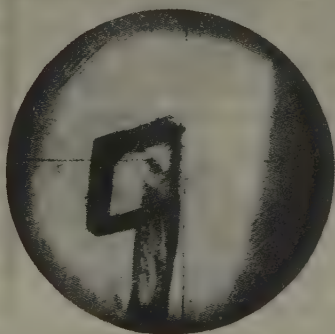


Fig. 2  
1 Teilstrich = 0,001 cm

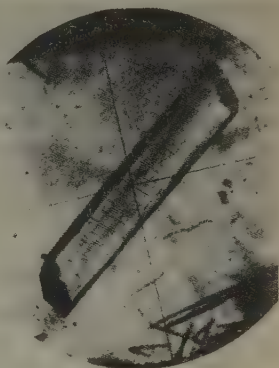


Fig. 3  
1 Teilstrich = 0,0003 cm

man ein zweites Glasplättchen auf das erste, bis es die Flüssigkeit berührt. Läßt man jetzt das obere Glas los, so entsteht zwischen den beiden Plättchen infolge der Oberflächenspannung ein kleiner Tropfen von etwa 0.5 mm Dicke. Bei Wahl eines Lösungsmittels von nicht allzu hohem Dampfdruck bilden sich in dem verdunstenden Tropfen oft erstaunlich vollkommene Kristalle (Fig. 3).

Crystallographic Laboratory Cambridge.

Eingegangen am 1. Februar 1937.



## Untersuchungen über das Kristallgitter von Heteropolysäuren und deren Salzen.

### 4. Mitteilung.

#### Molekülgröße und Kristallgitter des triklinen Eisensilikowolframats, $\text{FeH}(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ .

Von O. Kraus in München.

#### A. Einleitung.

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde über die chemische Zusammensetzung und das Kristallgitter der hochhydratisierten Silikowolframate dreiwertiger Metalle berichtet. Die Untersuchungen werden nun auf zwei triklin kristallisierende Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung<sup>2)</sup>  $\text{Me}_4^{\text{III}}(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3 \cdot 60\text{H}_2\text{O}$  ausgedehnt. Die Anwendung von chemischer Analyse und röntgenographischer Untersuchung führte auch hier zur Erkennung der wahren molekularen Einheit. Zugleich ergeben sich für die untersuchten Verbindungen bemerkenswerte strukturelle Beziehungen zu den oben erwähnten kubisch und trigonal kristallisierenden Hydraten, so daß wahrscheinlich allen bisher bekannten Eisensilikowolframaten ein gemeinsamer Gitterbauplan mit gleichartig gebautem Komplexion zugrunde liegt. Auf die Beziehungen zu einer Reihe neu aufgefundener niederer Hydrate der 12-Heteropolysäuren wird in einer späteren Mitteilung eingegangen werden.

#### B. Experimentelle Untersuchungen.

##### I. Eisensilikowolframat.

1. Kristallform: Die aus schwach salpetersaurer Lösung erhältlichen blaßgelben Kristalle sind tafelig nach der Basis ausgebildet<sup>3)</sup>. Immer vorhanden sind die Flächenpaare {100}, {010}, {111},  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  und  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ ;  $\{\bar{1}01\}$  ist nur untergeordnet. Die Zone der [001]-Richtung ist pseudotetragonal. Bald nach der Entfernung der Kristalle aus der Mutterlauge zeichnet sich auf der Basis ein System von Spaltrissen ab, das der Kante  $[\bar{1}10]$  parallel verläuft. Die Ursache ist die Spaltbarkeit der Kristalle nach  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ . Durchwegs bildeten sich bei den verschiedenen Kristallisationen unregelmäßige Aggregate, so daß nur wenige gut ausgebildete Kristalle für die Herstellung der Drehspektrogramme zur Verfügung standen.

2. Röntgenuntersuchung: Aus Filmen um die drei morphologischen Hauptkanten als Drehungsachsen mit den Flächen (100), (010) und (001) als Grundflächen für die »Reflexion« ergaben sich aus Schichtlinien die Gitterkonstanten

$$a = 19,11 \text{ \AA}, b = 22,50 \text{ \AA}, c = 23,92 \text{ \AA}.$$

Zugehörige Netzebenenabstände (aus den Reflexionen 200, 400, 600, 10.0.0, 12.0.0; 020, 040, 0.44.0; 002, 004, 008 ermittelt):

$$d_{(100)} = 9,16 \text{ \AA}, d_{(010)} = 11,20 \text{ \AA}, d_{(001)} = 11,51 \text{ \AA}.$$

1) Kraus, O., Z. Kristallogr. (A) 93 (1936) 379—395.

2) Wyrouboff, G., Bull. Soc. franç. Minéral. 19 (1896) 219—354.

3) Groth, P., Chem. Kristallographie II (1908) 648.

Die Berechnung von  $a$ ,  $b$  und  $c$  aus diesen Abständen und den von Wyrouboff angegebenen Achsenwinkeln führt zu Abweichungen bis zu  $0,13 \text{ \AA}$  von den oben angeführten Gitterkonstanten. Wyrouboff selbst hat seine Angaben wegen der Beschaffenheit der Kristalle als unbefriedigend bezeichnet, so daß also dieser Unterschied wahrscheinlich in den goniometrischen Messungen begründet ist. Um eine bessere Übereinstimmung zu erzielen, haben wir an den wenigen gut ausgebildeten Kristallen die Winkel zwischen den Hauptpinakoiden neu vermessen und finden Unterschiede von maximal  $\frac{1}{2}\%$ .

#### Winkel der drei Hauptzonen.

$$(100):(010) = 88^\circ 12'; \alpha = 87^\circ 55'$$

$$(100):(001) = 74^\circ 24'; \beta = 105^\circ 37'$$

$$(010):(001) = 91^\circ 57'; \gamma = 92^\circ 25'.$$

Die unter Verwendung dieser neuen Winkel berechneten Gitterkonstanten  $a = 19,05$ ,  $b = 22,42$  und  $c = 23,91 \text{ \AA}$  unterscheiden sich für  $a$  und  $b$  nur noch um etwa  $0,3\%$  gegenüber den aus Schichtlinien gemessenen. Wir geben aber den letzteren den Vorzug, weil die sehr gut beschaffenen Drehspektrogramme eine größere Genauigkeit der Messung zulassen, als dies im allgemeinen bei Kristallwinkeln möglich ist. Das röntgenographisch ermittelte Achsenverhältnis

$$a:b:c = 0,8493:1:1,0631$$

stimmt mit dem von Wyrouboff angegebenen  $a:b:c = 0,8563:1:1,0658$  hinreichend überein. Zur weiteren Kennzeichnung des Gitters dienen die in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Konstanten, denen die berechneten Werte gegenübergestellt sind (die Hauptkonstanten sind in diese Tabelle mit einbezogen):

Tabelle der Gitterkonstanten für das triklone Eisensilicowolframat.

	beob.	ber.
$P_{[100]}$	19,11 $\text{\AA}$	—
$P_{[010]}$	22,50 $\text{\AA}$	—
$P_{[001]}$	23,92 $\text{\AA}$	—
$P_{[110]}$	14,44 $\text{\AA}$	$14,45 \text{ \AA} = \frac{1}{2} \sqrt{a^2 + b^2 - 2ab \cos \gamma'}$
$P_{[10\bar{1}]}$	17,28 $\text{\AA}$	$17,20 \text{ \AA} = \frac{1}{2} \sqrt{a^2 + c^2 - 2ac \cdot \cos \beta}$
$P_{[0\bar{1}1]}$	16,12 $\text{\AA}$	$16,12 \text{ \AA} = \frac{1}{2} \sqrt{b^2 + c^2 - 2bc \cdot \cos \alpha}$

Das auf die Hauptkanten des Kristalls bezogene Gitter ist somit allseits flächenzentriert. Dies geht auch aus der Art der Indizes der Hauptpinakoide hervor. Auf die Notwendigkeit der Wahl eines primitiven Tripels wird im Abschnitt über die strukturelle Verwandtschaft eingegangen werden.

3. Molekulare Einheit: Die Berechnung der Molekülzahl in der so gewählten strukturellen Einheit ergibt für  $s = 4,414$  (mit dem Pyknometer bestimmt) und die Formel  $\text{Fe}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3 \cdot 60 \text{ H}_2\text{O}$  mit  $M = 9933$

$$Z = 2,645,$$

also keine ganze Zahl. Daraus ist ersichtlich, daß die von Wyrouboff errechnete molekulare Einheit nicht richtig sein kann. Es liegt hier, ebenso wie bei

den früher beschriebenen höhersymmetrischen Eisensilikowolframaten, ein saures Salz von der vorläufigen Zusammensetzung  $FeHSiW_{12}O_{40} \cdot 20 H_2O$  vor. Die Bestätigung für diese Formel gab die Analyse. In die folgende Aufstellung ist auch das Ergebnis Wyrouboffs aufgenommen, das sich gegenüber dem unsrigen in den Zahlen für den Gehalt an  $Fe_2O_3$  und  $WO_3$  erheblich unterscheidet. Über den von uns eingeschlagenen Analysengang wurde bereits früher berichtet (loc. cit.).

Analysenergebnis für das triklone Eisensilikowolframat.

	ber.		beob.	
	$Fe_4(SiW_{12}O_{40})_3 \cdot 60 H_2O$	$FeHSiW_{12}O_{40} \cdot 20 H_2O$	Wyrouboff	Kraus
$Fe_2O_3$	3,22%	2,42%	3,16%	2,63%
$SiO_2 \cdot WO_3$	85,90%	86,37%	85,83%	86,22%
$H_2O$	10,88%	11,21%	11,08%	11,37%
	100,00%	100,00%	100,07%	100,22%

Die von uns gefundenen Zahlen stimmen mit den von der neuen Formel theoretisch geforderten hinreichend überein. Nun erhält man mit  $M = 3293,5$  für die Zahl der Moleküle in der allseits flächenzentrierten Einheit  $Z = 7,98 \sim 8$ . Molekularvolumen  $MV = 1236, 6 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ .

Auf Grund des beobachteten Mangels eines Piezoeffektes gehören die Kristalle der triklin-pinakoidalen Klasse an. Raumgruppe  $C_i$ .

## II. Aluminiumsilikowolframat.

Den Kristallen liegt derselbe Gitterbau wie bei der Eisenverbindung zugrunde. Es wurden deshalb lediglich die Netzebenenabstände der Hauptpinakoide vermessen, die mit 9,17 und 11,20 Å für  $d_{(100)}$  und  $d_{(010)}$  gleich bleiben, während jener für die (001)-Ebenen mit 11,44 Å etwas kürzer ist, entsprechend dem geringeren Raumbedarf der Al-Ionen im Gitter.

Die Berechnung unseres Analysenergebnisses, das im folgenden angegeben sei, führt auch hier zu der neuen molekularen Einheit  $AlHSiW_{12}O_{40} \cdot 20 H_2O$ .

	ber. f. $AlHSiW_{12}O_{40} \cdot 20 H_2O$	beob.
$Al_2O_3$	1,57%	1,54%
$SiO_2 \cdot WO_3$	87,09	87,16
$H_2O$	11,34	11,47
	100,00%	100,17%

Zahl  $Z$  in der allseits flächenzentrierten Elementarzelle = 8. Raumgruppe  $C_i$ .

## C. Die strukturellen Beziehungen zu den höher hydratisierten Eisensilikowolframaten.

An anderer Stelle<sup>1)</sup> wurde auf die strukturelle Zusammengehörigkeit der beiden neu gefundenen trigonalen Eisensilikowolframate mit dem kubischen 30-Hydrat hingewiesen. Es seien nun, der besseren Übersicht halber, die charakteristischen Konstanten der einzelnen Gitter noch einmal

1) Kraus, O., Z. Kristallogr. (A) **94** (1936) 256—279.

zusammengestellt. Dabei sei  $a_r$  die Kante des Grundrhomboeders,  $a_r'$  jene des pseudokubischen (flächenzentrierten) Rhomboeders und  $a$  die Kante der flächenzentrierten kubischen Einheit.

#### Verbindung I:

$$FeHSiW_{12}O_{40} \cdot 24 H_2O; \text{ trig.}; D_{3d}^5 \left\{ \begin{array}{l} a_r = 15,96 \text{ \AA}; \\ a_r' = 22,35 \text{ \AA}; \end{array} \right. \alpha = 58^\circ 32' \quad \left. \vphantom{D_{3d}^5} \right\} Z = 2, \text{ bzw. } 8.$$

#### Verbindung II:

$$FeHSiW_{12}O_{40} \cdot 28 H_2O; \text{ trig.}; D_{3d}^5 \left\{ \begin{array}{l} a_r = 16,46 \text{ \AA}; \\ a_r' = 22,66 \text{ \AA}; \end{array} \right. \alpha = 56^\circ 30' \quad \left. \vphantom{D_{3d}^5} \right\} Z = 2, \text{ bzw. } 8.$$

#### Verbindung III:

$$FeHSiW_{12}O_{40} \cdot 30 H_2O; \text{ kub.}; O_h^7 \left\{ \begin{array}{l} a = 23,40 \text{ \AA}; \\ a/\sqrt{2} = 16,33 \text{ \AA}; \end{array} \right. \quad \left. \vphantom{O_h^7} \right\} Z = 2, \text{ bzw. } 8.$$

Die Isomorphie ist bereits aus der Ähnlichkeit der Konstanten  $a_r'$  und  $a$  zu erkennen. Deutlicher wird diese strukturelle Übereinstimmung, wenn man aus zwei gegenüberliegenden Eckpunkten und den Flächenschwerpunkten des kubischen Gitters ein Rhomboeder mit der Kantenlänge  $a_r = a/\sqrt{2} = 16,33 \text{ \AA}$  konstruiert, das dann in seinen Winkeln und Dimensionen direkt mit dem Grundrhomboeder der trigonalen Kristalle verglichen werden kann. Es ergibt sich dann folgendes Bild:

Verbindung I:	$a_r = 15,96 \text{ \AA}; \alpha = 58^\circ 32'; Z = 2$
„ II:	$a_r = 16,46 \text{ \AA}; \alpha = 56^\circ 30'; Z = 2$
„ III:	$a_r = 16,33 \text{ \AA}; \alpha = 60^\circ; Z = 2.$

Bei unserem triklinen Eisensilikowolfram (IV) sind die Gitterkonstanten  $b$  und  $c$  mit den Konstanten  $a_r'$  von II und III, sowie mit  $a$  von I so sehr ähnlich, daß sich engere Beziehungen zu diesen Salzen vermuten lassen. Für diese Annahme spricht auch die Übereinstimmung der Zahl  $Z$  und die Art des Translationsgitters. Der Unterschied von 20% bezüglich der  $c$ -Achse von IV ist allein dem Wegfall einer Anzahl Wassermolekeln zuzuschreiben, der ja auch die Symmetrieverringerung bewirkt. Es läßt sich nun tatsächlich dem flächenzentrierten triklinen Elementarbereich ein stark verzerrter rhomboederähnlicher Körper einbeschreiben, dessen Kanten und Winkel große Ähnlichkeit mit den oben verglichenen primitiven Einheiten der höheren Hydrate zeigen. Dabei wurde von den vier Einheiten, die bei einem flächenzentrierten Körper möglich sind, jene ausgewählt, welche die Richtung  $[1\bar{1}1]$  als »pseudotrigonale« Hauptachse enthält. Die Kanten dieser neuen Einheit sind die Richtungen  $[10\bar{1}]$ ,  $[0\bar{1}1]$  und  $[110]$ ; ihnen kommt die Eigenschaft eines primitiven Translationstripels zu. Die von ihnen eingeschlossenen Flächen  $(111)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}1)$  und  $(1\bar{1}\bar{1})$  sind nun vergleichbar mit den Rhomboederflächen der trigonalen Kristalle oder mit den Flächen des Oktaeders. Die Spaltfläche  $(1\bar{1}1)$  wird zur »Basis« dieses pseudotrigonalen Körpers. Die Winkel  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  zwischen dem gewählten primitiven Translationstripel bewegen sich in ihrer Größe um den Wert  $\alpha$  des Grundrhomboeders der Verbindungen I und II. In der folgenden Tabelle seien nun die vier Eisensilikowolframate in ihren gegenseitigen Beziehungen gegenübergestellt. Die kubische Verbindung wurde trigonal aufgestellt. Die vergleichbaren Werte sind in den Horizontalspalten untergebracht.



Die strukturelle Isomorphie bei den Hydraten von  
Eisensilikowolframat.

IV $FeHSiW_{12}O_{40} \cdot 20H_2O$ triklin	I $FeHSiW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$ trig.	II $FeHSiW_{12}O_{40} \cdot 28H_2O$ trig.	III $FeHSiW_{12}O_{40} \cdot 30H_2O$ kub.
$P_{[x]} \begin{Bmatrix} P_{[10\bar{1}]} = 17,24 \text{ \AA} \\ P_{[011]} = 16,12 \\ P_{[110]} = 14,45 \end{Bmatrix}$	$a_r = 15,96 \text{ \AA}$	$a_r = 16,46 \text{ \AA}$	$P_{[110]} = 16,33 \text{ \AA}$
$\alpha \begin{Bmatrix} \alpha_1 = 50^\circ 35' \\ \alpha_2 = 53 \text{ } 33 \\ \alpha_3 = 62 \text{ } 52 \end{Bmatrix}$	$\alpha = 58^\circ 32'$	$\alpha = 56^\circ 30'$	$\alpha = 60^\circ$
$d_{(x)} \begin{Bmatrix} d_{(\bar{1}11)} = 13,70 \text{ \AA} \\ d_{(111)} = 11,12 \\ d_{(111)} = 11,10 \end{Bmatrix}$	$d_{(100)} = 12,80 \text{ \AA}$	$d_{(100)} = 12,82 \text{ \AA}$	$d_{(111)} = 13,33 \text{ \AA}$
$P_{(z)} P_{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]} = 43,36 \text{ \AA}$	$P_{[111]} = 39,80 \text{ \AA}$	$P_{[111]} = 41,36 \text{ \AA}$	$P_{[111]} = 40,99 \text{ \AA}$
$MV \quad 1236$	$1389$	$1453$	$1541$
$Z \quad 2$	$2$	$2$	$2$

Die Elemente der triklinen primitiven Einheit unterscheiden sich also von den vergleichbaren Konstanten der im Wassergehalt am nächsten stehenden Verbindung II im Maximum um 15%. Da aber die Verbindung II ihrerseits streng isomorph mit den höheren Hydraten ist, so gehört auch mit Sicherheit das triklone Eisensalz zum Strukturtyp des kubischen 30-Hydrats.

An anderer Stelle wurde gezeigt<sup>1)</sup>, daß das zuletzt erwähnte 30-Hydrat dasselbe Kristallgitter wie die Phosphorwolframsäure  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$  besitzt, deren außerordentlich verwickelte Struktur kürzlich von A. J. Bradley und J. W. Illingworth<sup>2) 3)</sup> ermittelt wurde. Das Gitter des Eisensilikowolframat-30-Hydrats (Raumgruppe  $O_h^7$ ; Translationsgruppe  $I'$ ;  $Z = 8$ ) baut sich also ebenfalls aus zwei sich gegenseitig durchdringenden Diamantgitterkomplexen auf, von denen der eine aus acht Anionen  $(SiW_{12}O_{40})^{4-}$  und der andere aus acht Wassergruppen besteht, die zusammen mit dem  $Fe^{III}$  — und dem freien Wasserstoffion<sup>4)</sup> als selbständige Kationenkomplexe aufgefaßt werden können. Nach Bradley und Illingworth stellt eine solche Struktur ein achtfach körperzentriertes Gitter dar, in welchem die einzelnen Punkte abwechselnd mit den Zentren der Anionen und Wassergruppen besetzt sind, von denen jede ungefähr  $1/16$  des Volumens der Gittereinheit ausmacht. Das Gitter der trigonalen Hydrate (siehe letzte Tabelle)

1) Siehe Fußnote 1, Seite 332.

2) Bradley, A. I. and Illingworth, I. W., Proc. Roy. Soc. London (A) 157 (1936) 113—131.

3) Keggin, I. F., Proc. Roy. Soc. London (A) 144 (1934) 75—100.

4) Über die Lage der Kationen bei Silikowolframat mit Diamantstruktur wird in einer späteren Veröffentlichung im Zusammenhang berichtet.

ist also nichts anderes als ein nach der Hauptrichtung [111] verkürztes oder verlängertes Diamantgitter, während bei dem triklinen Eisensilikowolframmat ein nach den drei Richtungen des Raums verzerrtes diamantartiges Gitter vorliegt.

Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Intensitätsverhältnisse in den Reflexionen der Hauptpinakoide dieses triklinen Salzes nicht mit jenen der idealen Diamantstruktur verglichen werden können.

Die primäre Ursache für die Verringerung der Symmetrieverhältnisse vom kubischen 30-Hydrat bis herab zum triklinen 24-Hydrat scheint in der Verminderung der Symmetrie der  $H_2O$ -Gruppen zu liegen; parallel damit verläuft die Deformation des komplexen Anions  $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ , die von der Punktsymmetrie  $T_d$  zur Symmetrie  $C_4$  führt.

#### D. Zusammenfassung.

Für das von G. Wyrouboff beschriebene triklone Eisensilikowolframmat wurde auf Grund chemischer und röntgenographischer Untersuchungen die wahre molekulare Einheit aufgefunden. Den triklinen Silikowolframaten dreiwertiger Metalle kommt das Symbol  $MeHSiW_{12}O_{40} \cdot 20 H_2O$  zu. Wie früher bereits gezeigt werden konnte, werden also bei Heteropolysäuren Verbindungen mit Molekulargewichten von der Größenordnung 10000 nicht gebildet.

Translationsgruppe, Zahl der Moleküle in der strukturellen Einheit und Gitterdimensionen weisen auf die strukturellen Beziehungen zu den höher hydratisierten Eisensilikowolframaten hin. Die Zusammenhänge werden eingehend erörtert. Alle bisher bekannten Silikowolframate  $FeHSiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$  ( $n = 20, 24, 28, 30$ ) besitzen ein diamantartiges Gitter; die Wassergruppen können wohl auch hier wie bei der von Bradley und Illingworth untersuchten Phosphorwolframsäure  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29 H_2O$  als selbständige kationenartige Gebilde aufgefaßt werden, deren Eigensymmetrie für die Systemzugehörigkeit der Kristalle in erster Linie bestimmend ist.

Eingegangen den 3. Februar 1937.

## Bücherbesprechung.

**Kernspektren.** Von K. Philipp, Berlin-Dahlem. (Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Band 9, Abschnitt V). 1937. XII, 99, 6 S. Mit 42 Abb. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig. Preis RM 11.20.

Das wichtige Ziel der Untersuchung der Kernspektren ist die Kenntnis der Energiezustände der Atomkerne. In diesem Gebiet genügt es nicht mehr, nur, wie bei den Atomspektren, die elektromagnetischen Strahlungen zu untersuchen, deren Wellenlängen man in einigen günstigen Fällen nach der Drehkristallmethode messen konnte. Man muß vielmehr auch die Erkenntnisse verwerten, die man aus den Teilchenstrahlungen beim natürlichen und künstlichen Zerfall der Kerne gewonnen hat. Dem trägt der Aufbau des Artikels von Philipp in überzeugender Weise Rechnung. Die Zahl der gesicherten Erkenntnisse ist bis heute auf diesem Gebiet noch klein, vor allem ist ein großer Teil der Ergebnisse noch nicht theoretisch gedeutet, und vieles bleibt der Arbeit der nächsten Zukunft überlassen. Deshalb hat der Verfasser mit Recht seine Hauptaufgabe in einer gewissenhaften Zusammenstellung des großen experimentellen Materials gesehen.

H. Maier-Leibnitz, Heidelberg.

---

# Ein Beitrag zur Morphologie des Axinites.

Von Haymo Heritsch in Graz.

## II. Formendiskussion.

Zur Besprechung der Zahlenreihen in den einzelnen Zonen wurde als Grundlage die Tabelle im Atlas der Kristallformen von V. Goldschmidt 1913 benützt. Bei fraglichen oder selteneren Fällen wurde in die ältere Literatur Einsicht genommen. Weggelassen sind jene Formen, die von den Vizinalitätsbetrachtungen her als Vizinalflächen erkannt wurden. Hinzu kommen natürlich noch jene Flächen, die seit Erscheinen des Atlas gefunden wurden. Deren Zahl ist ziemlich stattlich und deshalb lassen sich auch recht vollständige Zahlenreihen ableiten.

### Prismenzone $M-c$ .

Buchstabe:	$M$	$w$	$\gamma$	$\sigma_0$		$c$
Symbol:	$\infty 0$	$\infty$	$\infty 2$	$\infty 3$	$(\infty 4)$	$0 \infty$
$p : q :$	$\infty$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$(\frac{1}{4})$	0

Es handelt sich also in diesem Zonenstück um eine Entwicklung, die Elemente mindestens bis zu einer Normalreihe III enthält, wenn nicht IV<sup>1)</sup>. Die Entwicklung ist aber nicht normal, denn zwischen  $\infty$  und 1 kommt überhaupt keine Fläche vor. Eine andere Teilung der Zone ist nicht statthaft, weil  $w$  die häufigste Fläche ist und daher Dominante sein muß.  $\gamma$ ,  $\sigma_0$  und  $\infty 4$  sind nur sehr selten beobachtbar. Abgesehen davon würde eine andere oder weiter fortgesetzte Teilung der Zone nicht zu einer normalen Form, sondern immer wieder zu einer ähnlichen Reihe führen. Die Entwicklung kann so aufgefaßt werden, daß eine einseitige Verstärkung der Zone gegen  $c$  vorliegt, daß also in diesem Zonenstück der Knoten bei  $c$  stärker ist als bei  $M^2)$ .

### Prismenzone $M-c'$ .

Buchstabe:	$M$	$X$	$K_0$	$\rho$ (Franck)	$u$	$K$	$\alpha$	$H$	$\beta$	$l$	$h$	$c'$
Symbol:	$\infty 0$	$2 \overline{\infty}$	$\frac{3}{2} \overline{\infty}$	$(\frac{4}{3} \overline{\infty})$	$\infty \overline{\infty}$	$\infty \frac{1}{9}$	$\infty \frac{2}{3}$	$\infty \frac{3}{2}$	$\infty \frac{4}{3}$	$\infty 2$	$\infty 3$	$0 \infty$
$p : q :$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	$(\frac{3}{4})$	1	$\frac{1}{9}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{4}{3}$	2	3	$\infty$
Spaltung:	0	1	2	(3)	$\infty   0$	$\frac{2}{9}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	1	2	$\infty$
					0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	1	2	$\infty$

1) Fläche  $\infty 4$  wird bei Lodočnikow, W., 1927, als bekannte Fläche am Axinit in der stereographischen Projektion als (114) angegeben. Vgl. S. 132 und 133 der zit. Arbeit. Ich konnte nicht erheben, wer diese Fläche entdeckt hat.

2) Vgl. V. Goldschmidt, Über Entwicklung der Kristallformen, Z. Kristallogr. (1897) 28, 1.



Die Spaltung ist notwendig, weil die ganze Zone zwischen  $M$  und  $c'$  nicht im mindesten einer Normalreihe entspricht. Das Stück zwischen  $M$  und  $u$  ist nur sehr schwach mit Flächen besetzt, aber deutlich gegen  $u$  verstärkt. Eine weitere Umformung dieses Zonenstückes, so daß  $K_0$  als Dominante genommen wird (Division durch 2: 0,  $\frac{1}{2}$ , 1,  $\frac{3}{2}$ ,  $\infty$ ) führt auch zu keiner Normalreihe; dagegen spricht auch, daß  $X$  die noch am häufigsten beobachtete Fläche ist<sup>1)</sup>,  $K_0$  dagegen nur an Kristallen einer Stufe von Bourg d'Oisans von mir gefunden wurde.  $\rho$  bzw.  $S$  erscheint nur als fragliche Fläche bei Franck 1893 bzw. Schaller 1941.

Das Stück  $u$  bis  $c$  läßt sich sehr gut als eine stark einseitig gegen den stärkeren Knoten  $u$  entwickelte Normalreihe auffassen. Allerdings muß dabei statt  $\frac{2}{3}$  bei  $K$   $\frac{1}{4}$  gesetzt werden. Das dürfte meiner Meinung nach ohne weiteres geschehen, denn das würde eine Änderung des Symbols in  $\infty \frac{5}{4}$  bedeuten. Das ist eine Fläche, die tatsächlich von Gonnard und Offret 1893 als  $h^4$  beobachtet wurde. Außerdem liegen  $\infty \frac{5}{4}$  und  $\infty \frac{11}{9}$  sehr nahe beisammen, nämlich nur 31' voneinander getrennt. Dazu ist noch zu bemerken, daß gerade an dieser Stelle der Zone die Vizinalität sich recht störend bemerkbar macht. Man erhält durch Einsetzen von  $\frac{1}{4}$  die in der untersten Zeile stehende Form, das ist eine zwischen einer Normalreihe III und IV stehende Entwicklung, wobei eine Verstärkung gegen  $u$  zu verzeichnen ist. Eine weitere Spaltung der Reihe, die man sehr weit fortsetzen muß, führt schließlich auch zu keinen vollkommen freien Zonenstücken, es bleibt immer ein Stück übrig, das gegen  $u$  verstärkt ist.

	$u$	$K$	$\alpha$	$H$	$\beta$	$l$	$h$	$c$
	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	1	2	$\infty$
Spaltung bei $l$ :	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	1	2	$\infty   0$	1	$\infty$
Spaltung bei $H$ :	0	$\frac{1}{2}$	1	$\infty   0$	1	$\infty$		

Rein formal könnte man in der Reihe auch irgendwo anders die erste Dominante annehmen, so z. B. bei  $\beta$ , also mehr in der Mitte der Entwicklung. Aber auch solche Umformungen führen nicht zu freien Zonen, abgesehen von der Tatsache, daß dann die wichtige Fläche  $l$  eine komplizierte Zahl erhält, andere Flächen dagegen einfachere Zahlen, was den Tatsachen der Häufigkeit widerspricht.

#### Zone $M-m$ .

Buchstabe:	$m$	$\Sigma$	$g$	$\Pi$	$f$	$\omega$	$a$	$\Xi$	$t$	(U)	$M$
Symbol:	0	$\frac{1}{4}0$	$\frac{1}{3}0$	$\frac{2}{5}0$	$\frac{1}{2}0$	$\frac{2}{3}0$	10	$\frac{3}{2}0$	20	(30)	$\infty 0$
$p$ :	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	1	$\frac{3}{2}$	2	(3)	$\infty$

1) Sjögren 1892, Flink 1917, Aminoff 1949.

Hier ist eine Entwicklung, die eine vollständige Normalreihe III bildet, aber die gegen das Ende mit der Fläche  $m$  Glieder einer Normalreihe IV eingeschaltet hat. Von  $M$  bis  $f$  sind nur Glieder einer Normalreihe III; von dort an stellt der Rest der Zone gegen  $m$  eine Normalreihe IV dar, also eine Verstärkung gegen das eine Ende der Zone. Diese Zahlenreihe läßt sich ohne weiteres durch Spaltung in freie Zonenstücke zergliedern:

	$m$	$\Sigma$	$g$	$II$	$f$	$\omega$	$a$	$\Xi$	$\iota$	( $U$ )	$M$
	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	1	$\frac{3}{2}$	2	(3)	$\infty$
Spaltung bei $a$ :	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	1	2	$\infty 0$	$\frac{1}{2}$	1	(2)	$\infty$
Spaltung bei $f$ :	0	$\frac{1}{2}$	1	2	$\infty 0$	1	$\infty$				

Dominante ist  $a$ ; nächste Dominante ist  $f$  und  $\iota$ .

$a$ ,  $f$  und  $g$  sind häufig beobachtete Flächen ( $g$  Rath 1866, Sjögren 1892, Poitevin 1919). Zu den einzelnen neuen oder selteneren Flächen ist folgendes zu bemerken: Die von Poitevin 1919 entdeckten Flächen  $\Sigma$ ,  $II$  und  $\psi_0$  (dieses muß aus Prioritätsgründen den Buchstaben Flinks 1916  $\iota$  erhalten) bzw.  $\iota$  (Flink) passen sehr gut in die Formentwicklung. Das gleiche gilt von der Fläche  $\Xi$ , die ich an Material von der Lieserschucht (Kärnten) als einwandfreie Fläche fand. Ebenso gut paßt in die Formentwicklung Fläche  $\omega$ , die man wohl jetzt nach der Bestätigung durch Poitevin 1919 als selbständige Fläche auffassen kann.  $U$  würde ebenfalls sehr gut hereinpasse, nur ist diese Fläche nach den Angaben Sjögrens 1892, der sie als einziger fand, wohl nicht als gesichert anzunehmen (große Winkeldifferenz zwischen gemessenem und gerechnetem Winkel). Die vom Standpunkt der Formentwicklung sehr wohl mögliche Fläche bedarf also noch der Bestätigung.

#### Zone $c'-m$ .

Buchstabe:	$c'$	$\varphi$	$\pi$	$r$	$L$	$\varphi_0$	$z$	$m$
Symbol:	$0\infty$	03	02	01	$0\frac{1}{2}$	$0\frac{3}{4}$	$0\frac{1}{2}$	0
$-\frac{1}{q}$ :	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{5}{4}$	$\frac{4}{3}$	2	$\infty$

Wenn man aus dieser Zahlenreihe diejenigen Zahlen wegläßt, die auf den stark vizinalbildenden Einfluß von  $r$  zurückzuführen sind, so wird die Reihe viel einfacher. Das ist nämlich Fläche  $\varphi_0$  (Poitevin 1919), über deren Flächenbeschaffenheit nichts ausgesagt wird und die nur einmal beobachtet wurde. Vom Standpunkt der Formentwicklung handelt es sich um eine unwahrscheinliche Fläche, die erst einer neuerlichen Bestätigung bedarf. Ebenso ist  $L$  nach der Flächenbeschreibung bei

Gonnrad und Offret 1893 als Vizinale aufzufassen. Dem kommt hier ihre Unwahrscheinlichkeit in der Formentwicklung entgegen. Überhaupt müßte man, wenn man Flächen wie  $L$  in die Formendiskussion zuläßt (was hier im Anschluß an V. Goldschmidts Atlas geschah), auch ähnliche fragwürdige Flächen derselben Vizinalentwicklung hinzunehmen. Solche sind z. B. bei Offret und Gonnard 1893 erwähnt (vgl. dazu den betreffenden Abschnitt in der Besprechung der Vizinalen). Sicher muß angenommen werden, daß  $r$  als außerordentlich starke Dominante imstande ist, besonders gegen  $z$  Flächen hervorzurufen, die aber den Charakter von Vizinalen haben. Eine Zuordnung bestimmter Symbole für diese Flächen scheint angesichts dieser Tatsache nicht zweckmäßig zu sein.

Auf diese Weise ergeben die sicheren Flächen dieses Zonenstückes eine Normalreihe II mit der Ausnahme, daß gegen  $c'$  ein Glied einer Normalreihe III eingeschaltet ist, nämlich  $\varphi$ , das recht selten beobachtet wurde<sup>1)</sup>.

Zone $m-c$ .					
Buchstabe:	$m$	$c$	$\Delta$	$Z$	$c$
Symbol:	0	01	02	04	$0\infty$
$\frac{1}{q}$ :	$\infty$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0

Dieses Zonenstück ist außerordentlich schwach besetzt. Fläche  $e$  muß als Dominante gewählt werden, weil sie außer den Endpunkten die wichtigste Fläche in dem Zonenstück ist.  $\Delta$  und  $Z$  passen in die Formenentwicklung hinein, wenn man annimmt, daß  $c$  ein starker Knoten ist und so diese Glieder einer Normalreihe II bzw. IV erzeugt werden. Auch diese Zone ist also einseitig verstärkt.  $\Delta$  und  $Z$  sind nur einmal beobachtete Formen  $\Delta$  von Poitevin 1919 und  $Z$  Sjögren 1892.

#### Zone $c'-a$ .

Daß diese Zone und auch weiterhin bis zur Gegenfläche  $c$  eine bedeutendere, auch selbständige Zone darstellt, ist an den Kristallen von Dannemora zu sehen, die Flink 1916 beschreibt. An seinen Figuren (335 u. 336) ist zu erkennen, daß diese Zone überhaupt die vorherrschende im Bau dieser Axinite ist und daß die Kristalle nach dieser Zone gestreckt sind.

Buchstabe:	$c'$	$i$	$s$	$W$	$\alpha$	$x$	$\Theta$	$a$
Symbol:	$0\infty$	13	12	$1\frac{3}{2}$	$1\frac{5}{4}$	11	$1\frac{2}{3}$	10
$-q$ :	$\infty$	3	2	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{4}$	1	$\frac{2}{3}$	0
Spaltung bei $x$ :	$\infty$	2	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$0 \infty$	1	0

1) Hessenberg 1863, 1872, Frazier 1884.

Das Zonenstück kann vor der Spaltung als eine Normalreihe III aufgefaßt werden, die aber nur einseitig gegen  $c'$  vollständig entwickelt ist. Von  $c'$  bis zur Dominante  $x$  sind alle Glieder einer Normalreihe III da, von der Dominante gegen  $a$  sind alle Glieder mit Ausnahme des eigentlich nicht als wahrscheinlich zu erwartenden  $\Theta$  mit  $\frac{2}{3}$  unterdrückt. Vor die Dominante schiebt sich zwischen  $W$  und  $x$  die Fläche  $\mathfrak{A}$  mit der Zahl  $\frac{5}{4}$  ein, eine Form einer Normalreihe V, die eigentlich nicht gut in diese Formenentwicklung hineinpaßt. Sie wurde von Aminoff 1919 festgestellt. Nach der Spaltung zerfällt die Reihe in zwei freie Zonenstücke, wobei natürlich auch wieder die von Aminoff entdeckte Fläche stört. Die Spaltung geschieht naturgemäß bei der Dominante. Auch die Flächenhäufigkeit entspricht dieser Verteilung.  $x$  und  $s$  als sehr häufige Flächen. Dagegen  $i$  selten. Gefunden wurde  $i$  von Phillips 1823, bestätigt von Neumann 1825, und Rath 1866 und Des Cloizeaux 1862. Ebenso ist  $W$  eine seltenere Fläche (vgl. die Vizinalenbesprechung dieser Fläche).  $\Theta$  wurde nur von Flink 1916 gefunden, desgleichen  $\mathfrak{A} = 1\frac{5}{4}$  nur von Aminoff 1919.

Zone  $a-c$ .

Buchstabe:	$a$	$\varsigma$	$I$	$Y$	$\sigma$	$c$
Symbol:	10	$1\frac{1}{3}$	$1\frac{1}{2}$	1	12	$0\infty$
$q$ :	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	1	2	$\infty$

Diese Flächen geben die Entwicklung einer Normalreihe II mit einer verstärkenden Einschiebung eines Gliedes einer Normalreihe III gegen  $a$ , nämlich  $\varsigma$ . Die Flächenhäufigkeit stimmt auch mit dieser Verteilung. Mit Ausnahme der Endpunkte ist  $Y$  die am häufigsten beobachtete Fläche der Zone.  $I$  ist viel seltener und von mir an Axiniten aus der Lieserschlucht nachgewiesen. Ebenso stellt sie Flink an norwegischem Material fest (vgl. die Bemerkung zu Flinks Indizierung bei der Vizinalenbesprechung). Fläche  $\sigma$  wurde von Schrauf 1870 S. 726 als schmale Fläche beobachtet und gemessen. Weitere Bestätigungen stammen von Schmidt 1882, Frazier 1884, Poitevin 1919 und von mir an Kristallen des Berges Avala. Nebenbei bemerkt fand ich an Kristallen des Berges Avala folgende Flächen:  $c, w, u, r, z, x, a, Y, o, \sigma, m$ . Fläche  $\varsigma = 1\frac{1}{3}$  wurde dagegen nur einmal von Flink 1916 beobachtet (vgl. dazu ebenfalls die Bemerkungen bei der Vizinalitätsbesprechung).

Zone  $m-M'$ .

Buchstabe:	$m$	$A$	$b$	$\mu$	$R$	$M'$
Symbol:	0	$\frac{1}{2}0$	10	20	40	$\infty 0$
$-p$ :	0	$\frac{1}{2}$	1	2	4	$\infty$



Die Entwicklung gibt eine einfache Normalreihe II mit der — außer  $M$  und  $m$  — häufigsten Fläche  $b$  als Dominante, die von vielen Autoren erwähnt wird und auch in meinem Material beobachtet werden konnte. Viel seltener ist  $\mu$  (vgl. dazu die Vizinalitätsbeschreibung). Fläche  $\Delta$  ist von mir an Lieserschlucltaxiniten gefunden worden, als zwar selten auftretende, aber tadellose und einwandfreie Fläche. Sjögren 1892 beschreibt  $R\ 40$ , eine Fläche, die bisher unbestätigt geblieben ist. In der Formenentwicklung bedeutet sie einen Einschub eines Gliedes einer Normalreihe IV zwischen  $\mu$  und  $M'$ . Diese Form bedarf wohl noch einer Bestätigung.

#### Zone $u-Y-\Delta$ .

Daß durch diese Flächen, besonders  $u-Y$ , eine betonte Zone geht, ist an den Figuren der Arbeit von Poitevin 1919 zu sehen. (Die Buchstaben in den Figuren sind leider sehr undeutlich gedruckt; trotzdem glaube ich in dem oberen Teil der Fig. 6 einen Druckfehler feststellen zu können, denn die Flächen  $\psi_0$  ( $= \iota$  bei Flink),  $\lambda_0$  und  $p_0$  können nicht mit  $o$  in derselben Zone liegen, sondern führen nach  $Y$ , wie es auf dem unteren Teil der Fig. 6 richtig dargestellt ist).

Buchstabe:	$u$	$\iota$	$\lambda_0$	$p_0$	$Y$	$(\chi)$	$\Delta$
Symbol:	$\infty \overline{\infty}$	20	$\frac{3}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{7}{5} \frac{3}{8}$	1	$(\frac{1}{2} \frac{3}{8})$	02
$p$ :	$\infty$	2	$\frac{3}{2}$	$\frac{7}{5}$	1	$(\frac{1}{2})$	0
Spaltung bei $Y$ :	$\infty$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{5}$	$0 \infty$	(1)	0

$Y$  ist unbedingt die wichtigste Fläche in dieser ohnedies sehr schwach besetzten Zone, daher ist die Aufspaltung bei  $Y$  durchaus gerechtfertigt. Zum Zonenstück  $u-Y$  ist zu bemerken, daß die Dominante auf  $\iota$  fällt, das gegenüber den anderen Flächen  $\lambda_0$  und  $p_0$  wichtiger ist, da es von Poitevin 1919 als  $\psi_0$  (vgl. dazu die Bemerkung bei der Vizinalbesprechung) und Flink 1916 an verschiedenem Material (Nickel Plate Montain und Dannemora) nachgewiesen wurde. Außerdem habe ich 1933 eine Fläche als neu beschrieben mit  $F$  (511). Aufstellung Schrauf, was der Fläche  $\lambda_0 = \frac{3}{2} \frac{1}{2}$  entspricht.  $F$  ist als Flächenbuchstabe zu streichen. Durch meine Bestimmung wurde Fläche  $\lambda_0$  nur noch einmal bestätigt. Der eine Flügel der Zone nach der Spaltung ist also verstärkt, durch ein Glied einer Normalreihe II, das ohne weiteres wahrscheinlich ist. Auch stimmen die Winkelmessungen bei Poitevin und die Winkelberechnungen gut überein (Differenzen von  $10'$  bzw.  $12'$ ). Außerdem ist noch ein Glied einer Normalreihe IV, nämlich  $p_0$  vorhanden, was eigentlich ziemlich unwahrscheinlich ist. Die Fläche wird zwar von dem Entdecker

Poitevin als groß und mit brilliantem Glanze beschrieben, dagegen aber weichen die gemessenen und gerechneten Winkel beträchtlich voneinander ab ( $\varphi$  um  $49'$ ,  $\varrho$  um  $10'$ ).

Zur einfachen Entwicklung zwischen  $Y$  und  $\Delta$  ist zu bemerken, daß zwischen diesen Flächen die neue Fläche  $\chi$  liegt, die Lodočnikow 1927 als neue Begrenzungsfläche für Axinit beschreibt; sie wurde nicht kristallographisch bestimmt, sondern optisch. Es ist fraglich, ob man sie ebenso werten kann, wie eine durch Goniometermessung belegte Fläche. Deshalb ist sie in obiger Tabelle in Klammer gesetzt.

 Zone  $w-m$ .

Buchstabe:	$w$	$Y$	$o$	$\psi$	$m$
Symbol:	$\infty$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	0
Spaltung bei $Y$ :		$ \infty$	1	$\frac{1}{2}$	0

Es handelt sich hier um eine Normalreihe III, die nur einseitig von der Dominante an entwickelt ist und in der das Glied  $\frac{2}{3}$  unterdrückt ist. Auch die Spaltung führt zu einer einseitigen Reihe II. Erklärt kann diese Erscheinung werden durch Annahme eines starken Knotens in  $m$ .  $Y$ , wichtigste Fläche in diesem Zonenstück, ist als Dominante berechtigt. Auch  $o$  ist noch eine recht häufige Fläche,  $\psi$  dagegen recht selten. Entdeckt wurde die Fläche von Schrauf 1870 S. 727, als kleine, aber meßbare Fläche, bestätigt von Schmidt 1882. Zone  $w-m$  ist auch an solchen Kristallen deutlich entwickelt, wie die Zeichnungen in den erwähnten Arbeiten zeigen.

 Zone  $w'-m$ .

Buchstabe:	$m$	$\delta$	$n$	$\kappa$	$w'$
Symbol:	0	$\frac{1}{2}$	1	2	$\infty$
$-p$ :	0	$\frac{1}{2}$	1	2	$\infty$

Es ist eine Normalreihe II. Auch die Wichtigkeit der Flächen entspricht der Zahlenverteilung:  $n$  ist eine häufige Fläche,  $\delta$  ist viel seltener. Entdeckt von Rath 1866 an einem Kristall von Botallak als kleine Fläche, die keine genauen Messungen zuließ, ferner bestätigt von Schmidt 1882, Frazier 1884, Poitevin 1919 und Aminoff 1919. Ich selbst konnte diese Fläche an Kristallen aus der Lieserschlucht feststellen. Fläche  $\kappa$  (oder  $k$ ) ist auch selten. Zuerst beschrieben von Rath 1866 als unmeßbare Abstumpfung der Kante  $n-w$  und nur durch den Zonenverband bestimmt (S. 235 u. 236) und seither scheinbar nicht wieder durch Messung gefunden. Die an sich wahrscheinliche Form bedarf also noch der Bestätigung.

Zone  $w'-r$ .

Buchstabe:	$r$	$\varepsilon$	$d$	$t$	$w'$
Symbol:	01	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	12	23	$\infty$
— $p$ :	0	$\frac{1}{2}$	1	2	$\infty$

Es ist eine Normalreihe II. Wichtigste Fläche und daher Dominante ist  $d$ , eine ziemlich häufige Fläche (entdeckt von Rath 1866, S. 235, bestätigt durch Schrauf 1870 und mehrere andere Autoren; auch an Material aus der Lieserschlucht konnte ich die Fläche bei der Neuvermessung finden). Fläche  $\varepsilon$ , gefunden von Websky 1872 als kleine Fläche, die auch meßbar war, wurde scheinbar nicht wieder bestätigt. Fläche  $t = 23$  (gemeint ist also nicht  $t$  von Presl 1837; vgl. Goldschmidt Atlas 129) wurde von Rath 1866 S. 236 als meßbare Fläche entdeckt. Bestätigungen stammen von Schrauf 1870 (S. 727) und Schmidt 1882.

Zone  $b-w$ .

Buchstabe:	$b$	$V$	$e$	$(\chi)$	$\sigma$	$\varrho$	$w$	
Symbol:	10	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	04	$\frac{1}{3}\frac{1}{3}$	$(\frac{1}{2}\frac{3}{2})$	12	23	$\infty$
$q$ :	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{3}$	$(\frac{3}{2})$	2	3	$\infty$
Spaltung bei $e$ :	0	$\frac{1}{2}$	$\infty 0$	$\frac{1}{3}$	$(\frac{1}{2})$	1	2	$\infty$

Die Zone zerfällt durch die Spaltung bei der wichtigsten Fläche  $e$  in eine Normalreihe I und in eine Normalreihe II, die an einer Stelle durch ein Glied einer Normalreihe III verstärkt ist. Zu den einzelnen Flächen, die mit Ausnahme von  $e$  nur gelegentlich beobachtet wurden, ist folgendes zu sagen. Fläche  $V$  wurde als  $\mu$  zuerst, aber nur annähernd, durch Schrauf (Atlas 1877) bestimmt und endgültigst gesichert durch Penfield 1891. Es ist eine seltene Fläche. Zu  $\sigma$  vergleiche die Zone  $a-c$ , zu  $\chi$  die Zone  $u-\Delta$ . Fläche  $\varrho$ , entdeckt als sicher meßbare Fläche von Schrauf 1870, S. 728, bestätigt von Sjögren 1892, ist eine seltene Fläche. Zu  $\frac{1}{3}\frac{3}{4}$  ist zu bemerken, was bei  $\infty 4$  (Zone  $m-c$ ) gesagt wurde. Fläche  $\sigma$  als zweite Dominante paßt also sehr schön.

In derselben Zone liegt noch jenseits von  $b$ , also zwischen  $b$  und  $w'$ , die Fläche  $\vartheta$ , die durch Rath 1866 als nicht meßbare Fläche in einem Kreuzungspunkt zweier Zonen bestimmt wurde (S. 248). Seither ist sie scheinbar nie mehr beobachtet worden und so als fragliche Fläche zu bezeichnen. Vom Standpunkt der Formenentwicklung wäre sie durchaus wahrscheinlich.

Zone  $M-r$ .

Daß diese Zone eine ausgeprägte Bedeutung, besonders für die Flächen  $v$  und  $\Gamma$  hat, ist aus der Zeichnung bei Schmidt (Goldschmidt Atlas I, Tafel 135, Fig. 116) und bei Flink (1916, Fig. 332 und 333) ersichtlich.

Buchstabe:	$M$	$v$	$\Gamma$	$x$	$r$
Symbol:	$\infty 0$	$2\bar{1}$	$\frac{3}{2}\bar{1}$	$1\bar{1}$	$0\bar{1}$
$p$ :	$\infty$	2	$\frac{3}{2}$	1	0
Spaltung bei $x$ :	$\infty$	1	$\frac{1}{2}$	0	

Fläche  $x$  ist die wichtigste Fläche und daher als Dominante berechtigt. Eine Spaltung bei  $x$  liefert eine einseitige Normalreihe II, wobei das sicher häufigere  $v$  zweite Dominante wird. Fläche  $v$  ist gefunden von Schmidt 1882 und bestätigt von V. M. Goldschmidt 1911, Aminoff 1919 und Flink 1916.  $\Gamma$  ist dagegen nur von Flink 1916 gefunden worden.

Zone  $M'-r$ .

Buchstabe:	$M'$	$x_0$	$n$	$r$
Symbol:	$\infty 0$	$\frac{3}{2}\bar{1}$	$\bar{1}$	$0\bar{1}$
$-p$ :	$\infty$	$\frac{3}{2}$	1	1
Spaltung bei $n$ :	$\infty$	1	0	

$n$  als Dominante stimmt mit der Wichtigkeit der Flächen sehr gut. Die neue Fläche  $x_0$  Poitevin 1919 stimmt ebenfalls sehr gut in die Reihe.

Zone  $M'-\pi$ .

Buchstabe:	$M'$	$\kappa$	$d$	$\xi$	$\pi$
Symbol:	$\infty 0$	2	$1\bar{2}$	$\frac{1}{3}2$	$0\bar{2}$
$-p$ :	$\infty$	2	1	$\frac{1}{3}$	0

Fläche  $d$  als Dominante ist wegen der Wichtigkeit der Flächen berechtigt (vgl. zu  $\kappa$  das Zonenstück  $m-w'$ ). Fläche  $\xi$  wurde von Schrauf 1870 S. 732 als große meßbare Fläche beschrieben und ist seither nicht wieder bestätigt worden. Eher wäre  $\frac{1}{2}$  statt  $\frac{1}{3}$  zu erwarten gewesen, trotzdem kann aber an den Bestimmungen Schraufs nicht gezweifelt werden.

Es sind noch einige Flächen zu erwähnen, die in keinem hervorragenden Zonenzusammenhang stehen.

Die immerhin öfter beobachtete Fläche  $q = 21$  gibt die Dominante ab in dem Zonenstück  $M-q-Y$ . An Figuren bei Zimanyi z. B.<sup>1)</sup> ist

1) Z. f. Kristallogr. 82 (1900) Tafel III, Fig. 2 u. 3.



dieses Zonenstück gut ausgebildet zu sehen, woraus dann die Berechnung gegeben ist,  $q$  in diesen Zusammenhang zu stellen.

Fläche  $\tau = \frac{1}{3} \frac{8}{3}$  wird ebenfalls von Schrauf beschrieben: als sehr schmale Abstumpungsfläche, deren Indexbestimmung nur deshalb möglich ist, weil sie in eine bestimmbare Zone fällt. Ihre Lage mit  $\frac{1}{3} \frac{8}{3}$  ist außergewöhnlich unwahrscheinlich, denn die Zone in die sie Schrauf hineinlegt, von  $c$  nach  $\xi$ , hat mit dieser letztgenannten Fläche schon ihr Ende. Seit Schrauf ist die Fläche nie mehr beobachtet worden und bedarf also dringend einer Bestätigung.

Fläche  $\zeta$  wird nur bei Rath 1866 S. 235 erwähnt als eine »schmale lineare Abstumpfung«, die in der Zone  $f-x$  und  $o-g$  liegt und außerdem unmeßbar war. Obwohl die Fläche eine immerhin mögliche Lage hat, wird man sie doch auf Grund dieser Angaben als nicht gesichert betrachten müssen.

Buchstabe:	$x$	$f$	$\zeta$	$\psi$	$e$
Symbol:	11	$\frac{1}{2} 0$	$\frac{2}{3} \frac{1}{5}$	$\frac{1}{3}$	01
$p$ :	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{1}{3}$	0
$\frac{p}{1-p}$ :	$\infty$	1	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	0

Fläche  $\lambda = \frac{3}{5} \frac{2}{5}$  wurde von Sjögren 1892 an zwei Kristallen gefunden, allerdings unmeßbar, aber mit deutlichen Kanten gegen die Nachbarflächen abgesetzt. Ihre Stellung im Zonenverband ist folgendermaßen:

Buchstaben:	$a$	$\lambda$	$o$	$e$
Symbole:	10	$\frac{3}{5} \frac{2}{5}$	$\frac{1}{2}$	01
$\frac{q}{1-q}$ :	0	$\frac{2}{3}$	1	$\infty$

Wahrscheinlicher wäre  $\frac{1}{2}$ ; da aber Sjögren  $\lambda$  doch an zwei verschiedenen Kristallen fand und auch als ziemlich große Fläche abbildet, könnte es sich hier auch um eine wirkliche Kristallfläche handeln. Bestätigung wäre allerdings erwünscht.

Fläche  $Q = \frac{5}{7} \frac{7}{7}$  (ebenfalls einzig nur beschrieben von Sjögren 1892 an einem einzigen Kristall) liegt in keiner bedeutenden Zone und ist meiner Meinung nach, trotz der gemessenen Winkel, daher als sehr fraglich zu bezeichnen, wegen der Unwahrscheinlichkeit ihrer Lage.

Zu erwähnen ist noch eine Fläche  $\frac{1}{4} \frac{1}{2}$ , die Lodočnikow 1927 angibt (vgl. dazu das über  $\infty 4$  Gesagte im Zonenstück  $M-c$ ) als (352) in Aufstellung Schrauf. Auch diese Fläche steht in keinem irgendwie hervortretenden Zonenverband.

Zusammenfassend kann über die Flächenverteilung folgendes gesagt werden. Die weitaus wichtigsten und am stärksten besetzten Zonen sind die Zonen  $c-M-c'$ , dann die Zone  $M-m$  und  $c'-m$ . Eine weitere sehr bedeutende Zone ist  $c-a-c'$ , doch tritt sie hinter die zuerst genannten an Bedeutung zurück. Man wird also in den drei erstgenannten Zonen die Pinakoide zu suchen haben und findet, wie die Flächendiskussion gezeigt hat, eine befriedigende Entwicklung, wenn man  $M$ ,  $c$  und  $m$  als Endflächen auffaßt. E. Fedorow kommt auf Grund seiner zonalen Symbole zu derselben Ansicht<sup>1)</sup>.

Innerhalb dieser wichtigsten Zonen, besonders aber für die Zone  $c'-M$ ,  $M-c$  und  $M-m$ , ist eine Merkwürdigkeit darin zu finden, daß die Formenverteilung von einer Einseitigkeit beherrscht ist. Die Zone  $M-m$  zeigt z. B. die Formenhäufigkeit und -wichtigkeit gegen die Fläche  $m$  verstärkt (vgl. dazu die Formendiskussion dieser Zone). Geht man in derselben Zone über  $m$  hinaus, so ist von dieser Seite gegen  $m$  keine entsprechende Formenentwicklung vorhanden, sondern im Gegenteil, es sind nur ziemlich seltene Flächen zu verzeichnen. Fläche  $m$  ist also ein Knoten, der gewissermaßen nur nach einer Seite hin Flächen erzeugt. Gleiches gilt für die Zone  $M-c$  mit der Verstärkung gegen  $c$ . Ähnliches läßt sich auch in der Zone  $M-c'$  zeigen, wenn auch hier die Tatsachen durch die starke Vizinalität verschleiert sind. Auch hier ist so ein, nach einer Seite hin Flächen erzeugender Knoten vorhanden, nämlich  $u$  (vgl. dazu die Formendiskussion dieser Zone). Von  $l$  bis  $u$  sind die Flächen gehäuft, dagegen sind von  $u$  bis  $M$ , abgesehen von Vizinalen und unsicheren Flächen, nur zwei relativ seltene Flächen zu finden: nämlich  $X$  und  $K_0$ . Es entspricht also der reichen Entwicklung von  $l$  bis  $u$  nichts auf der anderen Seite von  $u$ . Die Erscheinungen in der Zone  $c'-m$  sind gestört durch starke Vizinalität und durch die starke Fläche  $r$ . Trotzdem ist auch hier zu erkennen, daß die Seite in der Zone zwischen  $c'$  und  $m$  wesentlich flächenreicher und mit wichtigeren Flächen besetzt ist als das Stück zwischen  $m$  und  $c$ .

Man kann diese Erscheinungen so deuten, daß man sie als einen Hinweis für die niedere Symmetrie des Axinites ansieht.

V. Goldschmidt hat dargetan<sup>2)</sup>, daß ein Zusammenhang besteht zwischen den Akzessorien, worunter auch die vizinalen Gebilde gemeint sind, und den Hauptknoten und Hauptzonen. Das wurde am Beispiel des Topases bewiesen. Im gleichen Sinne ist der neunte Leitsatz von

1) Z. Kristallogr. (1904) **34** 155 und (1902) **35** 125. Vgl. auch P. Niggli, Lehrbuch d. Mineralogie II (1926) 578.

2) Z. Kristallogr. **26** (1896) 1 und (1905) **40** 377.

G. Kalb<sup>1)</sup> aufzufassen, daß »die Lage der Vizinalflächen den Hauptentwicklungszonen einer Kristallart entspricht, so daß uns die Vizinalflächen über die Formentwicklung einer Kristallart Anhaltspunkte geben können«.

Wendet man diese Erkenntnis auf die Vizinalerscheinungen des Axinites an, so erkennt man unschwer folgendes. Auffallend stark sind die Vizinalerscheinungen in der Zone  $c'-M$  und dann in der Zone  $c'-m$ . Alle anders gerichteten Vizinalerscheinungen, so an  $u$  und  $M$ , sind nur selten zu beobachten und haben nur geringe Bedeutung. Ebenso ist es mit der Vizinalität in der Zone  $c'-m$ ; auch hier überwiegt die Vizinalität in der Zone ganz bedeutend über die unwichtige Erscheinung einer Vizinalität auf der Fläche  $r$  nach der Kante mit  $s$ . Ähnliches gilt auch für die Zone  $M-m$ , wenn auch hier Vizinalität nur in dem Stück zwischen  $a$  und  $f$  bedeutend ist. Hier zeigt es sich an der Fläche  $a$ , daß die Vizinalität nach Zone  $M-m$  stärker ist als die Vizinalität nach der Zone  $c'-s-x-Y$ .

Wenn man diese Tatsachen berücksichtigt, so kann aus ihnen die Berechtigung abgeleitet werden, die Millersche Aufstellung (in der Goldschmidtschen Variante) beizubehalten.

Diese Betrachtungen sind rein auf kristallmorphologischen Grundlagen aufgebaut und ihr Ergebnis hat natürlich nur für solche Betrachtungen eine Bedeutung. Es soll also keine Entscheidung getroffen werden für die Elementarzelle. Es stehen sich bekanntlich zwei Ansichten gegenüber für die Wahl der Elementarzelle, nämlich die von Goßner und Reichel 1932 und die von Schiebold<sup>2)</sup>. Schiebold schließt sich in der Wahl seiner Elementarzelle an die Aufstellung von Miller bzw. Goldschmidt an, während Goßner und Reichel eine ganz neue Orientierung für ihre Elementarzelle wählen. Dieser Wahl nach sind die Flächen  $u$ ,  $c$  und  $m$  als Pinakoide aufzufassen. Nach dieser Aufstellung würden zu Hauptzonen des Axinites werden die Zonen:  $c'-m$ ,  $c'-u$  und  $u-m$ . Vom kristallmorphologischen Standpunkt ist dagegen einzuwenden, daß die letztgenannte Zone von ganz untergeordneter Bedeutung ist. In ihr erscheint überhaupt nur eine einzige Fläche, nämlich  $x^3$ ). Wie die Elementarzelle zu wählen ist, kann natürlich nur röntgenographisch entschieden werden.

Im Hinblick auf die Messungsergebnisse von Goßner und Reichel 1932 soll dann am Schluß eine Tabelle über alle Axinitflächen in der

1) Kalb, G., Z. Kristallogr. 81 (1932) 334.

2) N. Jb. Beilage 64 (1931) 311.

3) Vgl. zur zweiten Fläche  $t$  nach Presl die Bemerkung V. Goldschmidts Atlas S. 129.

Aufstellung Goldschmidts und der von Goßner und Reichel gegeben werden.

Im folgenden soll ein Überblick über die Axinitflächen gegeben werden, in der Weise, daß eine Ordnung der Flächen nach ihrer Sicherheit vorgenommen wird. Ich möchte zuerst einmal jene Flächen anführen, die auf Grund der Beobachtungen und auf Grund der Stellung in der Formenentwicklung als gesichert anzusehen sind. In der Reihenfolge gehe ich nach der Anordnung in Goldschmidts Atlas vor:

$m, c, M, w, \gamma, X, u, K, \alpha, H$  (vgl. zu  $K, \alpha$  und  $H$  die Vizinalitätsbesprechung und Formendiskussion),  $\beta, l, h, e, Z, z, r, \pi, \varphi, g, f, a, b, \mu, R, \psi, o, \delta, V, Y, x, n, \sigma, W, s, i, d, \varrho, q, v, t, \xi, \varepsilon$ , außerdem eine der Flächen, die V. Goldschmidt im Atlas als unsicher anspricht und die in die Reihe der sicheren Flächen aufgenommen werden kann, nämlich  $\omega = \frac{2}{3}0$ . Dazu kommen als neu Flächen, die seit Erscheinen des Atlas bekannt geworden sind, nämlich nach Flink 1916:  $\Gamma = \frac{3}{2}I$ ,  $\iota = 20$ ,  $\Theta = 1\frac{2}{3}$ ,  $\varsigma = 1\frac{1}{2}$  (vgl. dazu das entsprechende Zonenstück aus der Vizinalbesprechung, ebenso zu  $\Sigma$  nach Flink), nach Aminoff 1949:  $\mathfrak{M} = 1\frac{1}{2}$ , nach Poitevin:  $\sigma_0 = \infty 3$ ,  $\Pi = \frac{2}{5}0$ ,  $\Sigma = \frac{1}{4}0$ ,  $\Delta = 02$ ,  $p_0 = \frac{7}{5}\frac{3}{5}$ ,  $\lambda_0 = \frac{3}{2}\frac{1}{2}$ ,  $x_0 = \frac{7}{2}\frac{1}{2}$ , nach Heritsch 1933:  $I = 1\frac{1}{2}$  (Fläche  $F$  ist gleich  $\lambda_0$  bei Poitevin, vgl. dazu die Zonendiskussion  $u-\Delta$ ), im Zuge der vorliegenden Arbeit neugefundene Flächen  $K_0 = \frac{3}{2}\infty$ ,  $\Delta = \frac{1}{2}0$ ,  $\Xi = \frac{3}{2}0$ .

Dann sind jene Flächen anzuführen, bei denen Mängel in der Beobachtung vorliegen (Fläche nur einmal beobachtet, als Zonenkreuzungspunkt, unmeßbar und ähnliches), die trotzdem aber der Formenverteilung nach eine gewisse Wahrscheinlichkeit besitzen, also: vorläufig noch unsichere Flächen, die der Bestätigung bedürfen. Als solche sind anzusehen:  $L, \kappa, \vartheta, \zeta, \lambda$ . Dann sind noch die Flächen  $\tau$  und  $Q$  anzuführen, die eine sehr unwahrscheinliche Lage aufweisen. Die letztgenannten Flächen werden von Goldschmidt im Atlas als sicher bezeichnet. Ich möchte sie aber vorläufig aus den angeführten Gründen mit Vorsicht auffassen.

Vergleiche dazu und zur Formendiskussion die gnomonische Projektion Fig. 15.

Von den bei Goldschmidt im Atlas verzeichneten unsicheren Flächen konnte eine Reihe als Vizinalitätserscheinungen erklärt werden, andere dagegen lassen sich nicht so erklären.  $g_{\frac{21}{20}}$  ist vizinal zu  $M$ ;  $E$  vizinal zu  $X$ ;  $h^{12}, h^{10}, F$  (Druckfehler im Atlas, dort  $J$ ) vizinal zu  $u$ ;  $h_{\frac{1}{2}}^{15}$  und  $G$  zu  $u$  oder  $K$ ;  $h^4$  vizinal zu  $K$ ;  $h_{\frac{3}{2}}^{12}$  zu  $\beta$ ;  $h_{\frac{3}{2}}^{12}$  zu  $l$ ;  $N$  Vizinale zwischen  $c$  und  $h$ ;  $P, {}^{17}h, {}^{25}h, \vartheta$  (Franck) und  $\pi$  (Franck) sind vizinal zu  $c$ ;  $c_{\frac{1}{2}}^{15}$  und  $0\frac{15}{5}$  vizinal zu  $z$ ;  $c^8, c^{28}$  und  $B$  sind vizinal zu  $r$ . Nicht als Vizinale innerhalb der von mir gemessenen Grenzen zu erklären sind die weiteren unsicheren Flächen:



$C, A, D, e$  (Franck),  $S, U, t$  (Presl) und die sehr unwahrscheinlich liegenden Flächen  $\varphi$  und  $\eta$ .

Ferner gehören hierher noch unsichere Flächen, die nicht in Goldschmidts Atlas stehen, und zwar die von V. M. Goldschmidt 1911 angegebenen Vizinalen, die ich in ihrer Zugehörigkeit etwas anders deute:  $\infty 8, \infty \frac{21}{2}, \infty 12, \infty 13, \infty 30, \infty 18$  sind Vizinale zu  $c$ ;  $\infty \frac{7}{4}$  und  $\infty \frac{49}{30}$  Vizinale zu  $\beta$ ;  $\infty \frac{21}{10}, \infty \frac{41}{20}, \infty \frac{20}{11}, \infty \frac{20}{9}$ , Vizinale zu  $l$ ;  $\infty \frac{7}{6}, \infty \frac{13}{10}$  Vizinale

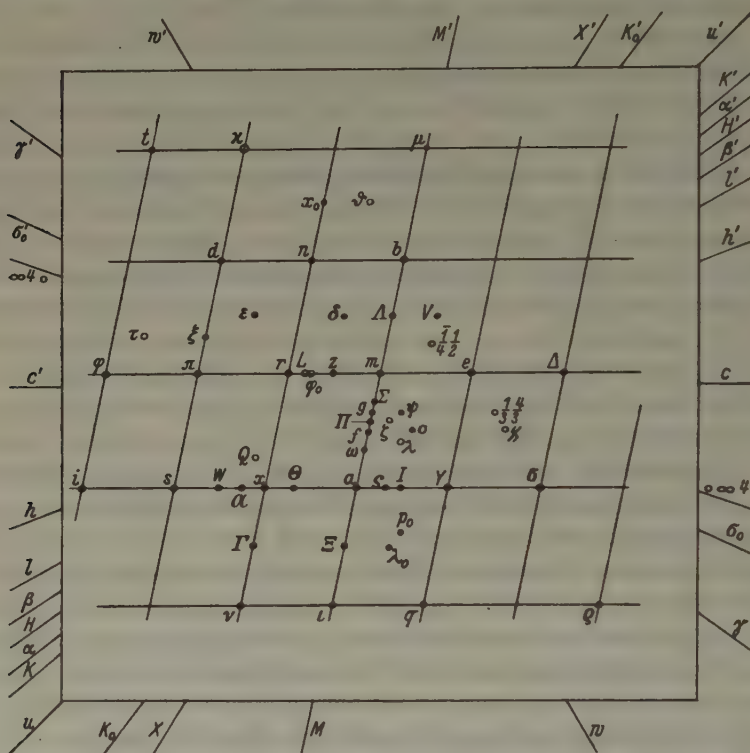


Fig. 15. Gnomonische Projektion des Axinites.  $R$  und  $Z$  liegen außerhalb der Projektion. Ganz sichere Flächen sind mit Punkten, die übrigen mit Ringen bezeichnet.

zu  $u$ ;  $\infty \frac{19}{15}, \infty \frac{5}{4}$  Vizinale zu  $K$ . Dann gehören hierher die unsicheren Flächen bei Poitevin  $\Omega_0 = \infty 8$  und  $A_0 = \infty 6$  als Vizinale zu  $c$  bzw. in die Vizinalentwicklung gehörig zwischen  $c$  und  $h$  und  $B_0 = \infty \frac{7}{3}$  als Vizinale zu  $l$ . Auch  $\varphi_0 = 0 \frac{3}{4}$  dürfte eine Vizinale sein, und zwar innerhalb des Überganges von  $r$  zu  $z$ .

Zum Abschluß seien noch die Flächen von W. Lodočnikow 1927 angeführt. Fläche  $\chi$  wird als neue Fläche beschrieben (313) Aufstellung

Schrauf, (132) bzw.  $\frac{1}{2} \frac{3}{2}$  Aufstellung Millers in der Abänderung von V. Goldschmidt (vgl. dazu die Flächendiskussion der Zone  $u-\Delta$ ). Weiter gibt Lodočnikow noch Flächen an, deren Autoren ich nicht erheben konnte, nämlich  $\infty 4$ ,  $\frac{1}{3} \frac{4}{3}$ ,  $\frac{1}{4} \frac{1}{2}$  oder ( $\overline{114}$ ), ( $\overline{212}$ ), ( $\overline{352}$ ) bei Lodočnikow. Da nichts über Flächenbeschaffenheit bekannt ist, kann auch über den Grad der Sicherheit nichts ausgesagt werden.  $\infty 4$  und  $\frac{1}{3} \frac{4}{3}$  passen in die Formenentwicklung (s. die betreffenden Zonen in der Formendiskussion). Dagegen steht  $\frac{1}{4} \frac{1}{2}$  ziemlich isoliert da. Die Fläche  $1\overline{16}$ , (108) bei Lodočnikow ist eine Vizinale zu  $c'$  in der Zone  $c'-x-s$ .

Buchstabe	Sym.	Miller	$\varphi$	$\varrho$	$\xi_0$	$\eta_0$	$\xi$	$\eta$	$x'$	$y'$	$d'$	Entdecker
$\gamma$	$\infty 2$	120	$36^\circ 14'$	$90^\circ 0'$	$90^\circ 0'$	$90^\circ 0'$	$36^\circ 14'$	$53^\circ 46'$	0,7329	$\infty$	$\infty$	Sjögren
X	$2\overline{\infty}$	210	$121^\circ 43'$	$90^\circ 0'$	$90^\circ 0'$	$90^\circ 0'$	$58^\circ 17'$	$31^\circ 43'$	1,6177	$\infty$	$\infty$	»
Z	$\infty 4$	041	$2^\circ 0'$	$75^\circ 59'$	$7^\circ 58'$	$75^\circ 58'$	$1^\circ 57'$	$75^\circ 51'$	0,1401	4,0033	4,0058	»
R	40	401	$77^\circ 50'$	$79^\circ 20'$	$79^\circ 8'$	$48^\circ 12'$	$73^\circ 53'$	$11^\circ 57'$	5,1901	1,1182	5,3091	»
$\omega$	$\frac{2}{3} 0$	203	$105^\circ 0'$	$36^\circ 0'$	$35^\circ 3'$	$10^\circ 39'$	$34^\circ 35'$	$8^\circ 45'$	0,7016	0,1880	0,7263	Gonnard und Offret
$\Gamma$	$\frac{3}{2} 1$	322	$129^\circ 3'$	$66^\circ 7'$	$60^\circ 18'$	$54^\circ 54'$	$45^\circ 15'$	$35^\circ 10'$	1,7537	1,4225	2,2581	Flink
$\iota$	$\frac{2}{2} 0$	201	$103^\circ 15'$	$67^\circ 45'$	$67^\circ 15'$	$29^\circ 18'$	$64^\circ 19'$	$12^\circ 15'$	2,3850	0,5612	2,4501	»
$\varsigma$	$1 \frac{1}{3}$	313	$87^\circ 20'$	$48^\circ 20'$	$48^\circ 18'$	$3^\circ 0'$	$48^\circ 16'$	$2^\circ 0'$	1,1225	0,0524	1,1239	»
$\Theta$	$1 \frac{2}{3}$	323	$130^\circ 12'$	$55^\circ 46'$	$48^\circ 18'$	$44^\circ 30'$	$39^\circ 9'$	$32^\circ 15'$	1,1225	0,9488	1,4697	»
$\sigma_0$	$\infty 3$	130	$24^\circ 52'$	$90^\circ 0'$	$90^\circ 0'$	$90^\circ 0'$	$24^\circ 52'$	$65^\circ 8'$	0,4635	$\infty$	$\infty$	Poitevin
$\Pi$	$\frac{2}{5} 0$	205	$107^\circ 16'$	$20^\circ 55'$	$20^\circ 3'$	$6^\circ 28'$	$19^\circ 56'$	$6^\circ 05'$	0,3649	0,1134	0,3822	»
$\Sigma$	$\frac{1}{4} 0$	104	$112^\circ 8'$	$10^\circ 44'$	$9^\circ 58'$	$4^\circ 5'$	$9^\circ 56'$	$4^\circ 1'$	0,1756	0,0714	0,1896	»
$\Delta$	02	021	$4^\circ 0'$	$63^\circ 30'$	$7^\circ 58'$	$63^\circ 27'$	$3^\circ 35'$	$63^\circ 13'$	0,1400	2,0009	2,0059	»
$p_0$	$\frac{7}{3} \frac{3}{5}$	735	$82^\circ 44'$	$58^\circ 38'$	$58^\circ 26'$	$11^\circ 43'$	$57^\circ 53'$	$6^\circ 12'$	1,6274	0,2074	1,6404	»
$\lambda_0$	$\frac{3}{2} \frac{1}{2}$	312	$87^\circ 25'$	$60^\circ 20'$	$60^\circ 18'$	$4^\circ 32'$	$60^\circ 13'$	$2^\circ 15'$	1,7536	0,7926	1,7551	»
$x_0$	$\frac{3}{2} 1$	322	$105^\circ 59'$	$64^\circ 42'$	$63^\circ 49'$	$30^\circ 14'$	$60^\circ 21'$	$14^\circ 25'$	2,0338	0,5827	2,1156	»
$K_0$	$\frac{3}{2} \infty$	320	$126^\circ 53'$	$90^\circ 0'$	$90^\circ 0'$	$90^\circ 0'$	$53^\circ 7'$	$36^\circ 53'$	1,3327	$\infty$	$\infty$	Heritsch
I	$1 \frac{1}{2}$	212	$78^\circ 57'$	$48^\circ 50'$	$48^\circ 18'$	$12^\circ 22'$	$47^\circ 38'$	$8^\circ 18'$	1,1225	0,2192	1,1438	»
$\Lambda$	$\frac{1}{2} 0$	102	$79^\circ 49'$	$38^\circ 5'$	$37^\circ 38'$	$7^\circ 53'$	$37^\circ 23'$	$6^\circ 16'$	0,7713	0,1385	0,7836	»
$\Xi$	$\frac{3}{2} 0$	302	$103^\circ 31'$	$60^\circ 59'$	$60^\circ 18'$	$22^\circ 51'$	$58^\circ 15'$	$11^\circ 47'$	1,7536	0,4212	1,8035	»
$\mathfrak{A}$	$1 \frac{1}{4}$	454	$143^\circ 47'$	$62^\circ 14'$	$48^\circ 18'$	$56^\circ 53'$	$31^\circ 31'$	$45^\circ 33'$	1,1225	1,5328	1,8999	Aminoff
	$\infty 4$	140	$18^\circ 43'$	$90^\circ 0'$	$90^\circ 0'$	$90^\circ 0'$	$18^\circ 43'$	$71^\circ 17'$	0,3389	$\infty$	$\infty$	
	$1 \frac{1}{4} 2$	124	$38^\circ 41'$	$36^\circ 6'$	$24^\circ 30'$	$29^\circ 39'$	$21^\circ 36'$	$27^\circ 23'$	0,4557	0,5691	0,7291	
	$1 \frac{1}{3} \frac{1}{3}$	143	$12^\circ 45'$	$51^\circ 49'$	$15^\circ 41'$	$51^\circ 7'$	$10^\circ 0'$	$50^\circ 3'$	0,2808	1,2402	1,2716	
$x$	$\frac{1}{2} \frac{3}{2}$	132	$19^\circ 51'$	$55^\circ 20'$	$26^\circ 9'$	$53^\circ 41'$	$16^\circ 13'$	$50^\circ 41'$	0,4912	1,3604	1,4462	Lodočnikow
$\lambda$	$\frac{3}{2} \frac{2}{5}$	325	$69^\circ 29'$	$33^\circ 24'$	$31^\circ 42'$	$13^\circ 1'$	$31^\circ 2'$	$11^\circ 7'$	0,6175	0,2311	0,6593	Sjögren
Q	$\frac{5}{7} \frac{1}{7}$	587	$150^\circ 29'$	$57^\circ 6'$	$37^\circ 18'$	$53^\circ 23'$	$24^\circ 26'$	$46^\circ 57'$	0,7618	1,3455	1,5462	»

Aus dieser Aufstellung ist zu sehen, daß eine Reihe von sicheren Flächen nach Erscheinen der Winkeltabellen V. Goldschmidts 1897 hinzugekommen sind. Es handelt sich dabei um folgende Flächen:  $\gamma$ ,  $X$ ,  $Z$ ,  $R$ ,  $\omega$ ,  $I$ ,  $\iota$ ,  $\Theta$ ,  $\varsigma$ ,  $\sigma_0$ ,  $II$ ,  $\Sigma$ ,  $\Delta$ ,  $p_0$ ,  $\lambda_0$ ,  $x_0$ ,  $K_0$ ,  $I$ ,  $\Delta$ ,  $\Xi$ ,  $\mathcal{A}$ .

In vorstehender Tabelle sind für alle diese Flächen die Werte angegeben worden, wie sie nach den Winkeltabellen Goldschmidts zu berechnen sind. Am Schluß der Tabelle sind auch die Werte für die Flächen Lodočnikows der Vollständigkeit halber angegeben, wobei aus den genannten Gründen nicht zu ihrer Sicherheit Stellung genommen werden soll. Ferner sind auch die Werte für  $\lambda$  und  $Q$  angeführt, beides Flächen, die V. Goldschmidt für sicher hält, meiner Meinung nach aber noch der Bestätigung bedürfen.

Zu den bei V. Goldschmidt in den Winkeltabellen S. 58 angegebenen Werten ist zu bemerken, daß bei  $\varphi$  der Fläche  $l$  ein Druckfehler unterlaufen ist; es soll nämlich  $151^\circ 03'$  statt  $151^\circ 23'$  heißen, ein Fehler, der auch bei Poitevin 1949 erscheint. Ebenso ist in den Winkeltabellen ein Druckfehler S. 13 in der Tabelle: »Formeln zur Berechnung der Winkeltabellen«. Dort ist in der Spalte »triklin« für das Symbol  $\infty q$  angegeben  $\tan \varphi = \frac{p_0 \sin \nu}{qq_0 + pp_0 \cos \nu}$  statt richtig  $\tan \varphi = \frac{p_0 \sin \nu}{qq_0 + p_0 \cos \nu}$ . Im übrigen ergibt das kontrollierte Schema S. 20 für  $\infty q$  sowieso die richtige Formel.

Für die neuen Flächen dürfte es zweckmäßig sein, zusammenfassend anzugeben, in welcher Beschaffenheit und wie oft die Flächen gefunden wurden, soweit das aus der Literatur überhaupt möglich ist.

$\gamma$ : Entdeckt von Sjögren 1892 als schmale, aber glänzende Fläche. Bestätigt von Schaller 1911, Flink 1916 als  $\omega$  (120) Aufstellung Dana, das er als neue Fläche anspricht S. 123. Diese Fläche ist identisch mit  $\gamma$ . Die Fläche ist gut entwickelt und die breiteste in der Vertikalzone. Weitere Bestätigung durch Poitevin 1949 »als schmale Fläche«.

$X$ : Entdeckt von Sjögren 1892, durch Zonen und durch Messungen bestimmt an zwei Kristallen. Bestätigt von Aminoff 1919 und Flink 1916, der sie als nicht ganz sichere neue Form, schmal und matt ohne Buchstabenbezeichnung mit dem Symbol (130) Dana bestimmt, was aber identisch ist mit  $X$  (210) Aufstellung Goldschmidt. Im Zuge der vorliegenden Arbeit fand ich die Fläche an Kristallen aus der Lieserschlucht.

$Z$ : Entdeckt von Sjögren 1892 an einem Kristall; bestimmt durch Messung.

- $\omega$ : Entdeckt von Gonnard und Offret 1893 als »schmale, ein wenig gestreifte Fläche mit trübem Signal«. Bestätigt von Poitevin 1919 als schmale Fläche mit einem schwachen Signal.
- $R$ : Entdeckt von Sjögren 1892 an einem Kristall; bestimmt durch Messung.
- $\Gamma$ : Entdeckt von Flink 1916, kleine, aber deutliche Fläche, bestimmt durch Messung.
- $\iota$ : Entdeckt von Flink 1916, Flächenbeschreibung wie  $\Gamma$ . Als  $\psi_0$  bestätigt von Poitevin 1919, kleine, gut reflektierende Fläche, zweimal beobachtet.
- $\Theta$ : Entdeckt von Flink 1916, gut charakterisierte sichere und große Fläche.
- $\varsigma$ : Entdeckt von Flink 1916, gut charakterisierte große Fläche.
- $\sigma_0$ : Entdeckt von Poitevin 1919, viermal als schmale Fläche beobachtet.
- II,  $\Sigma$ : Entdeckt von Poitevin, glänzende Flächen, dreimal bzw. zweimal beobachtet.
- $\Delta$ : Entdeckt von Poitevin, nur einmal beobachtet ohne Angabe der Flächenbeschaffenheit.
- $p_0, \lambda_0, x_0$ : Entdeckt von Poitevin, ziemlich große und glänzende Flächen;  $p_0$  und  $x_0$  einmal,  $\lambda_0$  zweimal beobachtet. Letzte Fläche außerdem durch Heritsch 1933 als  $F$  bestätigt. Flächenbezeichnung  $F$  ist daher zu streichen.
- $K_0$ : Entdeckt im Zuge vorliegender Arbeit an Kristallen von Bourg d'Oisans als deutliche, sehr gut reflektierende Fläche.
- $\Delta$ : Entdeckt in vorliegender Arbeit an Kristallen aus der Lieserschlucht (Kärnten) als kleine, hervorragend glänzende Flächen. Zweimal beobachtet.
- $I$ : Entdeckt von Heritsch 1933 als große deutliche Fläche. Bestätigt von Flink 1916 (vgl. Vizinalitätsbesprechung dieser Zone) als große und matte Fläche, die keine genaue Messung zuließ. Bestätigt weiterhin im Zuge vorliegender Arbeit an Material aus der Lieserschlucht (Kärnten).
- $\Xi$ : Entdeckt im Zuge vorliegender Arbeit an Kristallen aus der Lieserschlucht als kleine, sehr gut reflektierende Fläche.

Im folgenden wird eine Tabelle gegeben, die dem Vergleich der Symbole der Goldschmidtschen Aufstellung und der neuen von Goßner und Reichel 1932 vorgeschlagenen Aufstellung dient. Die Flächen werden in der Reihenfolge des Goldschmidtschen Atlas angegeben, die unsicheren Flächen und Vizinalen weggelassen und daran die neu bestimmten Flächen angeschlossen.



Buch- stabe	Miller	Goßner	Buch- stabe	Miller	Goßner	Buch- stabe	Miller	Goßner
<i>m</i>	001	001	<i>b</i>	101	111	$\tau$	183	913
<i>c</i>	010	100	$\mu$	201	221	$\zeta$	215	325
<i>M</i>	100	110	<i>R</i>	401	441	$\lambda$	325	535
<i>w</i>	110	210	$\psi$	113	213	<i>Q</i>	587	357
$\gamma$	120	310	<i>o</i>	112	212	$\omega$	203	223
<i>X</i>	210	120	$\delta$	112	212	$\Gamma$	322	132
<i>u</i>	110	010	<i>V</i>	112	012	$\epsilon$	201	221
<i>K</i>	9,11,0	290	<i>Y</i>	111	211	$\Theta$	323	133
$\alpha$	340	130	<i>x</i>	111	011	$\varsigma$	313	433
<i>H</i>	230	120	<i>n</i>	111	211	$\sigma_0$	130	410
$\beta$	350	230	<i>k</i>	221	421	$\Pi$	205	225
<i>l</i>	120	110	$\sigma$	121	311	$\Sigma$	104	114
<i>h</i>	130	210	<i>W</i>	232	122	$\Delta$	021	201
<i>e</i>	011	101	<i>s</i>	121	111	$p_0$	735	10,7,5
<i>Z</i>	041	401	<i>i</i>	131	211	$\lambda_0$	312	432
<i>z</i>	012	102	<i>d</i>	121	311	$x_0$	322	532
<i>L</i>	045	405	<i>q</i>	231	521	$\varphi_0$	034	304
<i>r</i>	011	101	<i>q</i>	211	321	$K_0$	320	130
$\pi$	021	201	$\nu$	211	121	$\Lambda$	102	112
$\varphi$	031	301	<i>t</i>	231	521	<i>I</i>	212	322
<i>g</i>	103	113	$\xi$	163	713	$\Xi$	302	332
<i>f</i>	102	112	$\epsilon$	132	412			
<i>a</i>	101	111	$\theta$	312	432			

Gemessene Winkelwerte an den Axiniten der Lieserschlucht:

Als Abschluß möchte ich eine Übersicht über die Flächen geben, die ich an Axiniten der Lieserschlucht bestimmt habe. Ein Teil dieser Flächen wurde schon 1933 von mir bekanntgegeben, der andere Teil hat sich im Verlaufe der vorliegenden Arbeit ergeben. Zum Vergleich seien meine Meßergebnisse mit den nach den Winkeltabellen berechneten Werten angeführt (siehe folgende Tabelle).

Zum Vergleich für die Ausbildung mögen die Figuren 4 und 5 meiner Arbeit 1933 herangezogen werden, nur ist dabei zu bedenken, daß dort Aufstellung und Indizierung nach Schrauf gewählt wurde.

In meiner Arbeit 1933 ist in der Tabelle S. 262 ein Druckfehler unterlaufen; dort ist statt  $\delta$  immer  $S$  gedruckt.

Gemessene Winkelwerte für die Fläche  $K_0(3\bar{2}0)$ :

Die Fläche  $K_0$  fand ich an allen Kristallen einer Stufe von Bourg d'Oisans (wie schon erwähnt, Mineralogische Sammlung des Joaneums in Graz Nr. a. A.  $\frac{22}{16}$ ). Durch die Messung ergibt sich als Mittel für  $\varphi$   $126^\circ 30'$  gegenüber dem berechneten Wert  $126^\circ 53'$ .

Buch- stabe	Symbol	Durchschnitt gemessen		gerechnet		Zahl der Beobacht.
		$\varphi$	$\varrho$	$\varphi$	$\varrho$	
<i>m</i>	001	92° 0'	8° 6' <sup>1)</sup>	90° 34'	7° 58'	4
<i>c</i>	010	0° 0'	90° 0'	0° 0'	90° 0'	8
<i>M</i>	100	102° 43'	90° 0'	102° 30'	90° 0'	8
<i>w</i>	110	60° 25'	90° 0'	60° 16'	90° 0'	4
<i>X</i>	210	120° 57'	90° 0'	121° 43'	90° 0'	1
<i>u</i>	110	135° 23'	90° 0'	135° 24'	90° 0'	8
<i>l</i>	120	151° 7'	90° 0'	151° 3'	90° 0'	3
<i>z</i>	012	164° 2'	27° 42'	164° 24'	27° 32'	4
<i>r</i>	011	171° 40'	45° 22'	172° 2'	45° 21'	5
$\pi$	021	175° 58'	63° 29'	176° 00'	63° 32'	3
<i>f</i>	102	106° 5'	27° 12'	106° 3'	27° 4'	2
<i>a</i>	101	104° 6'	48° 53'	104° 4'	49° 10'	6
<i>o</i>	112	54° 6'	31° 11'	53° 49'	31° 19'	2
$\delta$	112	114° 44'	40° 30'	115° 8'	40° 26'	2
<i>Y</i>	111	57° 29'	53° 16'	57° 19'	53° 8'	2
<i>x</i>	111	138° 49'	59° 35'	138° 48'	59° 36'	5
<i>n</i>	111	117° 12'	57° 42'	117° 16'	57° 38'	3
<i>s</i>	121	153° 55'	68° 32'	153° 49'	68° 32'	2
<i>d</i>	121	140° 36'	65° 50'	140° 52'	65° 46'	2
<i>I</i>	212	78° 39'	48° 44'	78° 57'	48° 50'	5
$\lambda_0$	312	87° 21'	60° 21'	87° 25'	60° 20'	1
<i>A</i>	102	79° 52'	38° 16'	79° 49'	38° 5'	2
$\Sigma$	302	103° 24'	60° 24'	103° 31'	60° 59'	1

Von der Angabe einer Flächenstatistik wurde abgesehen, einerseits, weil das Grundlegende schon in P. Niggli's Lehrbuch der Mineralogie 1926, II, S. 576ff., festgelegt ist, und weil andererseits das mir zur Verfügung stehende Material doch für diesen Zweck zu wenig reichhaltig war.

#### Literaturverzeichnis.

1. Aminoff, G., Ark. Kem. Mineral. Geol. 7 (1919) Nr. 17.
2. Breithaupt, Handb. d. Mineral. 3 (1847) 740.
3. Dana, System 1873, S. 297.
4. Delafosse, Nouv. Cours Minéral. 3 (1858) 188.
5. Des Cloizeaux, Man. Minéral. 1 (1862) 515.
6. Flink, G., Ark. Kem. Mineral. Geol. 6 (1916/17) 111.
7. Franck, Bull. Acad. roy. Belg. (3) 25 (1893) 17.
8. Frazier, Z. Kristallogr. 9 (1884) 81 (Ref. aus Amer. J. Sci. 24, 439).
9. Goldschmidt, V., Index der Kristallformen 1 (1886), 271—276; Kristallogr. Winkeltabellen 1897, 58—59 u. 391; Atlas der Kristallformen 1 (1913).

1) Die Ungenauigkeit gegen die gerechneten Werte ist bedingt durch die Vizinalität von *m*, die sich im besonderen in der Nähe des Ursprungspunktes so stark auswirkt.

10. Goldschmidt, V. M., Videnskapsselskapets Skrifter I. Mat.-naturv. Kl. 1911 No. 4, S. 448.
11. Goßner u. Reichel, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. 1932, Abt. A, S. 228.
12. Hartmann, Handwörterbuch 1828, S. 51.
13. Hausmann, Handb. d. Mineral. 2 (1847) 925.
14. Heritsch, H., Z. Kristallogr. 86 (1933) 253.
15. Hessenberg, Senck. Abh. 4 (1863) 207 (Min. Not. 5, S. 27); 8 (1872) 436 (Min. Not. N. F. 8, S. 30).
16. Hintze, Handb. d. Mineral. 2 (1897) 487.
17. Kalb, Z. Kristallogr. 81 (1932) 333.
18. Lacroix, Min. France 1893.
19. Lodočnikow, W., Z. Kristallogr. 65 (1927) 122.
20. Miller, Mineralogy 1852, S. 348.
21. Mohs, Grundriß 2 (1824) 393.
22. Mohs-Haidinger, Treatise on Mineral. 2 (1825).
- 22a. Mohs-Zippe, Mineral. 2 (1839) 377.
23. Naumann, Mineral. 1828, S. 435.
24. Neumann, Pogg. Ann. 4 (1825) 63.
25. Offret u. Gonnard, Bull. Soc. franc. Minéral. 16 (1893) 95.
26. Parker, Z. Kristallogr. 82 (1932) 239.
27. Penfield and Pirsson, Amer. J. Sci. 41 (1894) 394.
28. Phillips, Element. Introd. Mineral. 1823, S. 43.
29. Poitevin, E., Amer. Mineral. 4 (1919) 32.
30. Quenstedt, Handb. d. Mineral. 1877, S. 397.
31. v. Rath, Pogg. Ann. 128 (1866) 20 u. 227.
32. Schaller, Z. Kristallogr. 48 (1911) 148.
33. Schmidt, A., Z. Kristallogr. 6 (1882) 98 (Ref. aus Termeszetrajzi Füzetec 3 (1879) 4).
34. Schrauf, S.-B. Akad. Wiss. 62 (1870) 712; Atlas der Kristall-Formen 1877.
35. Sjögren, Hj., Bull. Geol. Institut. Upsala, I (1892) 1.
36. Solly, Mineral. Mag. 6 (1886) 203.
37. Wada Tsunashiro, Mineral. of Japan 1904.
38. Websky, Mineral. petrogr. Mitt. 2 (1872) 1.
39. Zambonini, Z. Kristallogr. 40 (1905) 259.
40. Zimanyi, Z. Kristallogr. 32 (1900) 125.

Mineralogisches Institut der Universität Graz am 15. Dez. 1936.

Eingegangen am 10. Januar 1937.

---

# Über den Einfluß der Oberflächenschichten bei senkrechtem Lichteinfall auf die Bestimmung der optischen Eigenschaften der Kristalle im Auflicht.

Von M. Berek in Wetzlar.

Im Anschluß an die mit sehr kurzwelliger Strahlung gewonnenen Erfahrungen über die Natur der durch das Schleifen und Polieren erzeugten Oberflächenschichten wird der Einfluß dieser Schichten auf das senkrecht reflektierte, polarisierte Licht untersucht und gezeigt, wie man namentlich durch Messung der Anisotropieparameter zwischen gekreuzten Nicols näherungsweise die Dicke der Oberflächenschicht bestimmen kann. Sie ergibt sich in Übereinstimmung mit den Befunden röntgenographischer Untersuchungsmethoden. Auf die Bedeutung des Einflusses dieser Schichten für die praktische Erzmikroskopie wird hingewiesen.

Wenn man sich der Schwierigkeiten erinnert, mit denen P. Drude bei der Ermittlung der Brechungsindizes und Absorptionskoeffizienten absorbierender Kristalle nach der Methode des sog. »Haupteinfallswinkels« zu kämpfen hatte, wobei selbst frische Spaltflächen der Kristalle schon nach wenigen Minuten infolge der sich bildenden Oberflächenschicht starke Veränderungen der Meßergebnisse herbeiführten, sollte der Nutzen quantitativer Bestimmungen an geschliffenen und polierten Kristallen fraglich erscheinen. Diese Bedenken wurden bei der Entwicklung der Meßmethoden für die Erzmikroskopie zunächst zurückgestellt. Nachdem nunmehr diese Entwicklung einen gewissen Abschluß erreicht hat, wird es für die Praxis wichtig zu wissen, in welchem Sinne und in welchem Ausmaß sich der Einfluß des Schleifens und Polierens auf die gemessenen optischen Eigenschaften der Kristalle auswirkt. Da eine theoretische Analyse der Erscheinungen irgendwelche Vorstellungen über die Natur der Oberflächenschichten voraussetzt, ist der Umstand von Bedeutung, daß nunmehr auch eine Reihe von praktischen Erfahrungen vorliegt, an denen die Ergebnisse der Theorie geprüft werden können.

Die bekannte Alkemade-Drudesche Vorstellung von der »Übergangsschicht«, in der sich Brechungsindex und Absorptionskoeffizient von den Werten  $n_0$ ,  $k_0$  im Außenmedium kontinuierlich bis zu den Werten  $n$ ,  $k$  in der Grundsubstanz ändern, mit welcher Annahme P. Drude die bei der Methode des Haupteinfallswinkels, also bei sehr schieferm Lichteinfall an Bruch- und Spaltflächen beobachteten Erscheinungen in ihren wesentlichen Zügen richtig wiedergeben konnte, führt für geschliffene und polierte Kristalle nicht zum Ziel. Um das zu erkennen, braucht man diese Theorie nur für senkrechten Lichteinfall zu spezialisieren.



Man erhält dann für das Reflexionsvermögen an einer isotropen Substanz<sup>1)</sup>:

$$R = \frac{(n - n_0)^2 + k^2}{(n + n_0)^2 + k^2} \text{Norm} \left\{ 1 + i 4 \pi \frac{d}{\lambda_0} n_0 \frac{\bar{n}^2 - n^2}{n^2 - n_0^2} \right\}. \quad (1)$$

Hierin bedeuten  $n_0$  den Brechungsindex des Außenmediums, das als vollkommen durchsichtig angenommen wird,  $n$  den Brechungsindex und  $k$  den Absorptionskoeffizienten der Grundsubstanz  $n$ , den komplexen Brechungsindex der Grundsubstanz ( $n = n - ik$ ),  $\bar{n}$  einen mittleren komplexen Brechungsindex in der Übergangsschicht,  $d$  die Dicke der Übergangsschicht,  $\lambda_0$  die Wellenlänge des Lichts im Vakuum.

Der erste Faktor in (1) stellt das Reflexionsvermögen der Substanz ohne den Einfluß der Übergangsschicht dar. Der zweite Faktor, die Norm des Klammergliedes, ist aber, wie ersichtlich, zum mindesten für durchsichtige oder schwach absorbierende Substanzen immer größer als 1. Die Übergangsschicht würde daher mindestens in solchen Fällen das Reflexionsvermögen erhöhen. Das steht aber mit den Erfahrungen im Widerspruch. Da andererseits das Bestehen von Übergangsschichten auf Grund physikalischer Vorstellungen postuliert wird, ist man zu der Annahme genötigt, daß ihre Dicke  $d$  so außerordentlich klein gegen  $\lambda_0$  sein muß, daß die Norm des Klammergliedes so gut wie vollkommen 1 wird; d. h. die Übergangsschicht ist bei senkrechtem Lichteinfall wirkungslos und kann nur das Gebiet kennzeichnen, in dem nach der elektromagnetischen Lichttheorie die Grenzbedingungen dafür angesetzt werden müssen, um aus den optischen Vorgängen im Außenmedium die in der Grundsubstanz zu berechnen.

Die sichersten Grundlagen für zutreffende Vorstellungen von der Natur der durch das Schleifen und Polieren erzeugten Oberflächenschichten liefern wohl die röntgenographischen<sup>2)</sup> und die mit Hilfe von Elektronenbeugung<sup>3)</sup> ausgeführten Untersuchungen. Danach haben wir uns die Oberflächenschicht so vorzustellen, daß auf eine höchstens etwa 30 m $\mu$  dicke, meistens noch wesentlich dünnere Schicht, die selbst gegenüber den kurzen Wellenlängen der Röntgenstrahlen und Elektronen noch fein kristallin ist, eine sehr viel dickere Schicht folgt, in der nur einzelne Gitterkomplexe gegenüber der Grundsubstanz verformt sind, wobei die Häufigkeit dieser Verformungen in Richtung auf die Grundsubstanz

1) In dieser Mitteilung werden komplexe Größen stets mit gotischen Lettern bezeichnet.

2) Boas, W. u. Schmid, E., Naturwiss. 20 (1932) 416—419.

3) French, R. C., Nature 129 (1932) 169—170. — Randall, J. T. u. Rooksby, H. P., Nature 129 (1932) 280—281. — Raether, H., Naturwiss. 21 (1933) 547.

immer mehr abnimmt. Gegenüber den sehr viel größeren Wellenlängen des sichtbaren Lichts kann daher ohne Bedenken die erste Schicht als optisch isotrop und homogen und die zweite Schicht als unveränderte Grundsubstanz angesehen werden. Fügen wir noch die Übergangsschicht hinzu, so erhalten wir als maßgeblich für die Erscheinungen im Bereiche des sichtbaren Spektrums das in Fig. 1 dargestellte Bild vom Aufbau der Oberflächenschicht, wobei nach den vorausgehenden Ausführungen die Übergangsschichten nur für den Ansatz der Grenzbedingungen einerseits zwischen Außenmedium ( $n_0$ ) und der isotropen Zwischenschicht ( $n$ ), andererseits zwischen der isotropen Zwischenschicht ( $n$ ) und der im allgemeinen anisotropen Grundsubstanz ( $n_1, n_2$ ) in Frage kommen.

Dasselbe Bild entspricht Vorstellungen, die bereits sehr viel früher O. Wiener vom Aufbau der Oberflächenschichten benutzt hat. Auf Grund dieser damals noch durchaus hypothetischen Annahmen hat später H. Hauschild<sup>1)</sup> den Einfluß der Oberflächenschichten auf das reflektierte Licht darzustellen versucht. Wir können jedoch diese Entwicklungen hier nicht verwenden, da sie sich nur auf isotrope Grundsubstanzen beziehen.

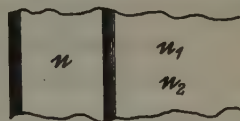


Fig. 1. Schema vom Aufbau der Oberflächenschicht.

Wenn man die aus der Behandlung der Interferenzprobleme an Glasplatten bekannte mathematische Darstellung, die ohne weiteres auch in unserem Falle bei isotroper Grundsubstanz anwendbar sein würde, im allgemeinen Falle anisotroper Grundsubstanzen versucht, ergibt sich die ins Außenmedium reflektierte Amplitude als Summe unendlich vieler geometrischer Reihen, deren Bildungsgesetze selbst nach Aufstellung höherer Glieder der Reihen kaum durchsichtig werden. Diese sonst mit Erfolg angewandte Methode läßt sich also hier nicht benutzen. Relativ einfach gelangt man aber zum Ziel durch Anwendung eines Rekursionsverfahrens. Ich werde dieses im einzelnen an anderer Stelle<sup>2)</sup> entwickeln und mich hier auf die Mitteilung nur der allgemeiner interessierenden Ergebnisse beschränken.

1. Bezeichnet man das durch die Oberflächenschicht veränderte Reflexionsvermögen mit  $R'$ , das ursprüngliche Reflexionsvermögen mit  $R$ , ferner mit  $d$  die Dicke der Oberflächenschicht und mit  $k$  ihren Absorptionskoeffizienten, so gilt für  $R'$ , sowohl wenn es die uniradiellen

1) Hauschild, H., Ann. Physik 63 (1920) 846—844.

2) In den Fortschritten der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie.

Reflexionsvermögen, wie auch wenn es das mittlere Reflexionsvermögen bedeutet, die Ungleichung:

$$R > R' > Re^{-8\pi k d/\lambda_0}. \quad (2)$$

Das Reflexionsvermögen wird also durch das Schleifen und Polieren immer herabgesetzt. Es bleibt aber höher als der durch  $Re^{-8\pi k d/\lambda_0}$  gegebene Grenzwert. Absorptionsfreie Oberflächenschichten ergeben also den Idealwert des Reflexionsvermögens wie bei fehlender Oberflächenschicht, wenigstens so lange der Brechungsindex in der Reihenfolge Außenmedium  $\rightarrow$  Oberflächenschicht  $\rightarrow$  Grundsubstanz anwächst. Die Herabsetzung des Reflexionsvermögens nimmt mit dem Absorptionskoeffizienten  $k$  und damit auch mit der Absorption der Grundsubstanz zu.

2. Die Auslöschungslagen zwischen gekreuzten Nicols werden durch die Oberflächenschicht nicht verändert.

Bezeichnet man die Komponenten der reflektierten Schwingungsellipse parallel bzw. senkrecht zur Schwingungsrichtung des einfallenden Lichts mit  $R_p$  bzw.  $R_s$  und setzt

$$R_s/R_p = \varepsilon + \delta i = \nu e^{i\tau},$$

so ist unter den in der Erzmikroskopie in Frage kommenden Verhältnissen in sehr weitgehender Annäherung der »Polarisationskoeffizient«  $\varepsilon$  gleich dem im Bogenmaß gemessenen Azimut der großen Achse der reflektierten Schwingungsellipse gegen die Schwingungsrichtung des einfallenden Lichts, der »Phasenkoeffizient«  $\delta$  gleich dem Achsenverhältnis der reflektierten Schwingungsellipse, die »relative Anisotropie«  $\nu$  gleich dem im Bogenmaß gemessenen Azimut derjenigen linearen Schwingung gegen die Schwingungsrichtung des einfallenden Lichts, in welche die reflektierte Schwingungsellipse nach Hinzufügung der relativen Phasendifferenz  $\tau$  zu ihren parallel und senkrecht zur Schwingungsrichtung des einfallenden Lichts genommenen Komponenten übergeht. Diese relative Phasendifferenz  $\tau$  werde als »charakteristischer Winkel« bezeichnet. Es bestehen dann noch folgende einfache Näherungsbeziehungen: der Polarisationsgrad des reflektierten Lichts bei einfallendem unpolarisiertem Licht ist  $p = 2|\varepsilon|$ ; die Phasendifferenz der uniradial reflektierten Komponenten ist  $\Delta_u = -2\delta$ ; das Verhältnis der beiden uniradialen Reflexionsvermögen ist  $R_2 : R_1 = (1 - 2\varepsilon) : (1 + 2\varepsilon)$ .

Für die Parameter  $\varepsilon', \delta', \nu', \tau', R_2' : R_1'$  unter dem Einfluß der Oberflächenschicht bestehen nun folgende Zusammenhänge mit den Konstanten  $\varepsilon, \delta, \nu, \tau, R_2 : R_1$  an frischen Bruchflächen:

3. Für den Polarisationskoeffizienten gilt

$$\varepsilon' = e^{-4\pi k d / \lambda_0} \{ \varepsilon \cos 4\pi n d / \lambda_0 + \delta \sin 4\pi n d / \lambda_0 \} \quad (3)$$

oder näherungsweise für hinreichend kleine Dicken  $d$  der Oberflächenschicht:

$$\varepsilon' = \varepsilon - 4\pi d / \lambda_0 \{ k\varepsilon - n\delta \}. \quad (3a)$$

Hierin ist  $k$  der Absorptionskoeffizient und  $n$  der Brechungsindex der Oberflächenschicht. Solange  $d$  klein gegen  $\lambda_0$  ist und  $\varepsilon$  und  $\delta$  gleiches Vorzeichen haben, wird der Polarisationskoeffizient wenig verändert.

4. Für den Phasenkoeffizienten gilt

$$\delta' = e^{-4\pi k d / \lambda_0} \{ \delta \cos 4\pi n d / \lambda_0 - \varepsilon \sin 4\pi n d / \lambda_0 \} \quad (4)$$

oder näherungsweise für hinreichend kleine Dicken  $d$  der Oberflächenschicht:

$$\delta' = \delta - 4\pi d / \lambda_0 \{ n\varepsilon + k\delta \}. \quad (4a)$$

Bei gleichen Vorzeichen von  $\varepsilon$  und  $\delta$  wird der Phasenkoeffizient erheblich stärker beeinflusst als der Polarisationskoeffizient.

5. Für die relative Anisotropie besteht die Beziehung

$$\nu' = \nu e^{-4\pi k d / \lambda_0}. \quad (5)$$

Dieser Parameter wird also durch die Oberflächenschicht immer herabgesetzt und zwar nach Maßgabe ihrer Absorption.

6. Der Einfluß der Oberflächenschicht auf den charakteristischen Winkel wird dargestellt durch

$$\tau' = \tau - 4\pi n d / \lambda_0. \quad (6)$$

Er wird also durch die Oberflächenschicht stets verkleinert bzw. in negativer Richtung verändert. Maßgeblich dafür sind Brechungsindex und Dicke der Oberflächenschicht.  $\tau'$  ist in der Regel erheblich von  $\tau$  verschieden.

7. Für das Verhältnis der beiden uniradiellen Reflexionsvermögen gilt

$$\frac{R'_2}{R'_1} = \frac{R_2}{R_1} \{ 1 + 4(\varepsilon - \varepsilon') \}$$

oder für hinreichend kleine Dicken  $d$  der Oberflächenschicht:

$$\frac{R'_2}{R'_1} = \frac{R_2}{R_1} \left\{ 1 + 16\pi \frac{d}{\lambda_0} (k\varepsilon - n\delta) \right\}. \quad (7a)$$

Sofern nicht  $\varepsilon'$  sich stark von  $\varepsilon$  unterscheidet, sind hier die Änderungen sehr gering.

Die Erfahrungen, die hinsichtlich des Reflexionsvermögens in den



Beobachtungen von A. Cissarz<sup>1)</sup>, hinsichtlich des Polarisationsgrades in Messungen von Joh. Königsberger<sup>2)</sup> und hinsichtlich der Parameter  $\varepsilon$ ,  $\delta$ ,  $\tau$ ,  $R_2:R_1$  in früher von mir<sup>3)</sup> ausgeführten Beobachtungen vorliegen, bestätigen den Inhalt der Beziehungen (4) bis (7). Einen noch höheren Wahrscheinlichkeitsgrad aber erhalten die mitgeteilten Formeln dadurch, daß sie auch mit den Befunden, die sich aus Versuchen mit sehr kurzwelliger Strahlung ergeben haben, quantitativ in Übereinstimmung sind. Es läßt sich dies bei solchen Mineralien nachweisen, von denen man sowohl Anschliffe wie frische Spaltflächen untersuchen kann. Die Dicke der Oberflächenschicht läßt sich zwar aus solchen Messungen nicht unmittelbar berechnen, da man  $n$  und  $k$  in der Oberflächenschicht nicht kennt. Man kann daher aus den abgeleiteten Formeln nur die Größen  $nd$  und  $kd$  bestimmen. Diese stellen aber Grenzwerte der Dicke dar. Da nämlich in der Regel  $n > 1$  ist, wird  $nd$  ein oberer Grenzwert für die Dicke, und je nachdem, ob  $k \geq 1$  ist, wird  $kd$  ein oberer bzw. unterer Grenzwert für die Dicke. Ein besonders scharfes Kriterium der Theorie ergibt sich also für solche Mineralien, bei denen  $k < 1$  ist. Dann liefert  $nd$  einen oberen,  $kd$  einen unteren Grenzwert für die Dicke der Oberflächenschicht. Das eben Gesagte gilt speziell für die zwischen gekreuzten Nicols gemessenen Anisotropieparameter. Das Reflexionsvermögen hingegen, für das sich der Einfluß der Oberflächenschicht in diskutabler Form nur durch eine Ungleichung darstellen läßt, liefert einen Grenzwert für die Dicke nur, wenn  $k \leq 1$  ist; dann wird  $kd$ , aus dem Reflexionsvermögen berechnet, ein allerdings extremer unterer Grenzwert der Dicke. Für  $k > 1$  dagegen läßt  $kd$ , aus dem Reflexionsvermögen berechnet, i. a. einen sicheren Schluß auf die Dicke nicht zu.

In der folgenden Tabelle gebe ich eine Versuchsreihe für Antimonglanz wieder. Das Reflexionsvermögen wurde mit dem Mikrophotometer, die Anisotropieparameter zwischen gekreuzten Nicols wurden mit dem elliptischen Analysator, beides wie früher beschrieben, gemessen. In der ersten Reihe der Tabelle steht das mittlere Reflexionsvermögen, in der zweiten Reihe folgen die hieraus berechneten Werte  $kd$  der Oberflächenschicht. Diese Werte stellen, da für Antimonglanz  $k < 1$  ist und in noch erhöhtem Maße zufolge der Ungleichung (2), extreme untere Grenzwerte für die Dicke der Oberflächenschicht dar. Man erkennt schon hier deutlich die Folgen zunehmender Bearbeitung des Anschliffs. Genaueres ergeben die zwischen gekreuzten Nicols gemessenen Anisotropie-

1) Cissarz, A., Z. Kristallogr. 82 (1932) 438—450.

2) Königsberger, Joh., Zbl. Mineral., Geol., Paläont. 1908, S. 508.

3) Berek, M., Z. Kristallogr. 93 (1936) 132—135.

## Antimonglanz. Osram—Na—Dampf-Lampe.

1. Frische Spaltfläche,
2. vorsichtig geschliffen und poliert,
3. kräftig nachpoliert,
4. gewaltsam trocken poliert.

	1.	2.	3.	4.
$\bar{R}$	0,421	0,402	0,368	0,344
$kd >$		4,1 $m\mu$	3,2 $m\mu$	4,7 $m\mu$
$\varepsilon$	+ 0,0274	+ 0,0284	+0,0290	+0,0158
$\delta$	+ 0,0179	+ 0,0091	+0,0028	−0,0020
$\nu$	0,0327	0,0295	0,0291	0,0159
$\tau$	+33,2°	+17,9°	+5,5°	−7,2°
$R_2:R_1$	0,896	0,894	0,890	0,939
$kd$		4,8 $m\mu$	5,5 $m\mu$	33,7 $m\mu$
$nd$		12,5 $m\mu$	22,7 $m\mu$	33,1 $m\mu$

parameter: Der Polarisationskoeffizient  $\varepsilon$  wird erst bei durchgreifender Bearbeitung des Anschliffs wesentlich gefälscht. Die zunächst eintretende geringe Erhöhung von  $\varepsilon$  steht zufolge der optischen Konstanten von Antimonglanz in vollkommener Übereinstimmung mit der Aussage von Formel (3) bzw. (3a), ebenso der mit noch weiter wachsender Dicke  $d$  einsetzende jähe Abfall von  $\varepsilon$ . Der Parameter  $\delta$  erfährt schon bei vorsichtiger Bearbeitung des Anschliffs, ebenfalls in Übereinstimmung mit (4) bzw. (4a), wesentliche Veränderungen. Die relative Anisotropie  $\nu$  wird erst nur mäßig, bei durchgreifender Bearbeitung aber stark herabgesetzt. Der charakteristische Winkel  $\tau$  erfährt schon durch vorsichtiges Polieren starke Veränderungen, und zwar, wie durch (6) beschrieben, mit zunehmender Dicke der Oberflächenschicht in negativer Tendenz. Das Verhältnis der beiden uniradiellen Reflexionsvermögen  $R_2:R_1$  wird erst bei gewaltsamen Eingriffen erheblich gefälscht. Auch hier stimmt der Gang mit zunehmender Bearbeitung im einzelnen mit den sich aus (7) bzw. (7a) ergebenden Folgerungen überein.

Die beiden letzten Reihen enthalten die aus den Anisotropieparametern berechneten Werte  $kd$  und  $nd$  der Oberflächenschicht. Welche der Parameter man für diese Berechnungen auswählt, ist prinzipiell gleichgültig, da sie alle miteinander verknüpft sind. Die Ausrechnung wird am bequemsten, wenn man sie an die Parameter  $\nu$  und  $\tau$  anschließt [Formel (5) und (6)]. Da für Antimonglanz in der Grundsubstanz und damit auch in der Oberflächenschicht  $k < 1$  und  $n > 1$  ist, stellt in diesem Falle  $kd$  einen unteren,  $nd$  einen oberen Grenzwert für die Dicke der Oberflächenschicht dar. Man sieht hier deut-

lich den Einfluß der Bearbeitung. Alle diese Grenzwerte liegen nun durchaus im Bereiche der von W. Boas und E. Schmid röntgenographisch festgestellten Dicke der Oberflächenschicht. Unsere Theorie steht also mit diesen Befunden im Einklang. Dieselbe Bestätigung ergibt sich, wenn man die hier entwickelten Formeln auf älteres, sowohl von Joh. Königsberger sowie von mir publiziertes Zahlenmaterial für Eisenglanz und Antimonglanz anwendet.

Die vorstehende Untersuchung erweist die Notwendigkeit, der Herstellung von Anschliffen, sofern an diesen Messungen ausgeführt werden sollen, die erforderliche Sorgfalt angedeihen zu lassen. Das Ziel muß immer sein, möglichst hohe Werte für den Anisotropieparameter  $\tau$  zu erreichen. In ihm prägt sich der Einfluß der Oberflächenschicht stets am stärksten und stets mit gleichem Vorzeichen aus.

Eingegangen 23. Februar 1937.

---

# On the Genesis of Polymorphous Forms – $Sb_2O_3$ .

By M. C. Bloom and M. J. Buerger, Mineralogical Laboratory,  
Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, U. S. A.

## Introduction.

In a previous issue (10a) the writers have given a résumé of the development and present status of polymorphic concepts. It was there pointed out that one of the major questions demanding answer is "What are the factors which determine what particular crystalline form will be generated from vapor, liquid, or solution when the thermodynamic phase region of the solid state is entered?" This paper is a contribution toward the answer to this question.

During the early controversy concerning the calcite-aragonite relation (18), (4), one group of investigators (4), (27), concluded that the natural occurrence of aragonite was due to the presence of "foreign" substances. In 1823 Brooke (6), (7) working with  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  concluded that "quadratic" or "rhombic" crystals may be obtained at will depending upon whether one crystallizes from a solution containing excess  $H_2SO_4$  or from a neutral one. Frankenheim (16) in 1854 mentioned the effect of "foreign" atoms in the solution upon the crystalline form of  $KNO_3$ , and H. Credner (14), in 1870, found that solutions which otherwise deposited calcite could be made to precipitate aragonite by the addition of small quantities of specific "foreign" substances. This influence of "foreign" atoms in solution upon the genesis of different polymorphs was, however, largely forgotten or ignored as the development of thermodynamics and the concomittant development of physical techniques for the study of transition points and stability relations absorbed the interest of investigators. Thus, W. Ostwald (23), well acquainted with the experiments of Credner, could write in 1899:

"Since only one form can be stable in the strict sense, under given conditions, only this form should be found in natural deposits except in the case where the entrance of nuclei of the stable form is prevented. Investigation does not confirm this conclusion; on the contrary, many polymorphous forms are known among the minerals, some of which have had opportunities of contact with nuclei of the other forms. A well known example of this is  $CaCO_3$  in the forms of calcite and aragonite. Although the latter transforms spontaneously to the former at a dull red heat, both forms are found in nature under normal temperature conditions, existing apparently indefinitely side by side."

No attention was given to the possible explanation that aragonite thus found might be stabilized by "foreign" atoms. More recently the effect of changes in  $p_H$  upon the genesis of different modifications of certain sulphides has been shown by investigators at the Geophysical Laboratory (1), (2), (3), and various investigators (25) have extended Credner's work on  $CaCO_3$ .

For the past few years, one of the writers (8), (9) has given attention to the effect of "impurities" in conditioning the generation and stability of polymorphic modifications, leading to the conclusion, on theoretical grounds (10), that the stability regions of polymorphic modifications should be severely affected if the crystals are not ideally pure and that the inclusion of "foreign" atoms often tends to stabilize



an otherwise unstable structure. The present paper contains the results of an investigation of this effect of "foreign" atoms on the stability relations of the several forms of  $Sb_2O_3$ .

### The Present Status of the $Sb_2O_3$ System.

$Sb_2O_3$  is known in two crystalline modifications, an isometric modification, senarmontite, and an orthorhombic modification, valentinite. Both forms are found in nature, usually admixed with other antimonial ores of which they are surface alteration products. In a few deposits, however,  $Sb_2O_3$ , is found in nearly homogeneous masses of one form or the other.

Within the last ten years (24), (17) it has been demonstrated that senarmontite is the form stable below  $573^\circ\text{C}$  and valentinite is the form stable above this temperature. If one searches for information as to which form results when the compound is precipitated from solution under given conditions, one obtains but a single observation which seems reliable. This observation (24) is that  $Sb_2O_3$  prepared by hydrolysis of  $SbCl_3$  over a three-month period with distilled water gave an X-ray powder photograph which matched line for line the powder photograph obtained from orthorhombic crystals (valentinite) prepared by heating in vacuo at  $600^\circ\text{C}$  for many hours. Two other statements from recent literature seem pertinent. Lea and Wood (19) in 1923, in an attempt to clarify the conflicting statements in the literature concerning supposed hydrates of  $Sb_2O_3$ , found that the products obtained from acid solutions contained considerable quantities of water which could not readily be expelled from the product by heating, whereas the products obtained from basic solutions retained comparatively small quantities of water. They state,

"when hydrated  $Sb_2O_3$  is liberated, as by the action of a mineral acid on a solution of tartar emetic (potassium antimonyl tartrate  $KSbOC_4H_4O_4$ ) . . . the precipitate tends to adsorb . . . acid . . . When the substance is precipitated by an alkaline reagent . . . the almost anhydrous oxide is obtained more readily".

They state further

"Antimonious oxide is amphoteric in character but as long as an appreciable quantity of an acid is present the behavior of the hydrated oxide in an acidic capacity is impossible. As the acid is removed, however, the hydrated oxide begins to act as an acid in addition to behaving as a base; interaction between molecules acting in these two capacities will lead to the formation of a condensation product of salt-like nature . . . until an almost anhydrous product is eventually obtained".

Simon and Poehlman (26) working on the same subject in 1925 precipitated a hydrous product by reaction of  $HCl$  upon tartar emetic and showed by dehydration experiments that these products do not have the characteristics of definite hydrates and concluded:

"The fact that the preparations adsorb water only while  $HCl$  or tartaric acid is present can perhaps be explained either by the assumption that these acids effect an opening up of the surface and prevent the ordering of the  $Sb_2O_3$  molecules in the crystal lattice, or, that the water is freely movable within the lattice; the tartaric acid and  $HCl$  acting primarily as a lever to open up the  $Sb_2O_3$  lattice and allow the water to enter."

Consideration of the data and hypotheses of these last two investigations from the standpoint above outlined suggested that one might expect to find that the hydrous products obtained by these investigators from acid solutions have the structure

of the high temperature (valentinite) form stabilized by the water or by the tartrate or chloride groups entering the structure, whereas the removal of this material with an alkali should produce the stable senarmontite structure.

### Experimental Work.

To test this prediction,  $Sb_2O_3$  was prepared by hydrolysis of  $SbCl_3$ . The  $SbCl_3$  was made by solution of commercial "c. p."  $Sb_2O_3$  in the purest  $HCl$  obtainable and subsequent distillation through a two foot fractionating column with a heated jacket. Only those fractions were used which came over after the temperature at the top of the column had remained constant at the boiling point of  $SbCl_3$  for some time. Two samples of the distillate thus collected were hydrolyzed at room temperature with distilled water which was intermittently renewed and agitated for three months, at the end of which time no further test for  $Cl^-$  could be obtained from the wash water after a week's agitation in contact with the material. The powder was then sucked dry, allowed to air-dry overnight and placed in a tightly stoppered container.

This product will be designated by the letter *A*. The crystals were much too small for reliable microscopic observations but the birefringence observable indicated that they were probably valentinite. Senarmontite was then prepared from sample *A* in aggregates of octahedra visible to the naked eye, by sublimation at  $500^\circ C$  in vacuo. This product will be designated by the letter *B*. Large crystals of valentinite were prepared by sublimation of product *A* in a  $N_2$  atmosphere at  $600^\circ C$ . This product will be designated by the letter *C*. Samples of the natural minerals were obtained and powder photographs taken (Fig. 1). The valentinite checked samples *A* and *C* line for line and the senarmontite checked sample *B*.

Having established the fact that the hydrolysis product from an  $HCl$  bearing solution was really valentinite, the prediction that the removal of all  $Cl^-$  by  $NaOH$  should produce senarmontite remained to be tested. For this purpose, some of the pure  $SbCl_3$ , prepared as previously described, was hydrolyzed with distilled water for removal of the major portion of the  $Cl^-$  and then split into three parts which were treated with  $NaOH$  of strengths 10%, 1% and 0.1% for two months, in an oven at ca.  $70^\circ C$ ., the liquor being decanted and renewed weekly. At the end of this period the supernatant liquor in contact with all samples was found to be free of  $Cl^-$ . A sample of the solid from below each of the  $Cl^-$  free solutions was removed, washed with distilled  $H_2O$  and air dried. Powder photographs were taken and designated *D*, *E* and *F* in order of decreasing  $NaOH$  strength. Sample *D* checked the senarmontite pattern completely,

samples *E* and *F* showed a pattern indicative of a mixture of valentinite and senarmontite. Sample *E* was returned to the oven and re-examined six months later, at which time a powder photograph *E'* indicated almost complete conversion to senarmontite. Thus the prediction that

the "unstable" valentinite structure obtained by hydrolysis from acid solutions should be converted to the stable senarmontite structure by treatment with alkali, was verified.

To test the concept of stabilization by foreign atoms more adequately, four lines of attack were pursued.

(1) An attempt was made to prepare  $Sb_2O_3$  by air oxidation of pure *Sb* under distilled water, the idea being that if under these conditions senarmontite were obtained, the conclusion that the presence of some extraneous dissolved substance is necessary for the development of the valentinite structure in room temperature preparations from water solution would be unavoidable.

(2) Microscopic and X-ray studies of the

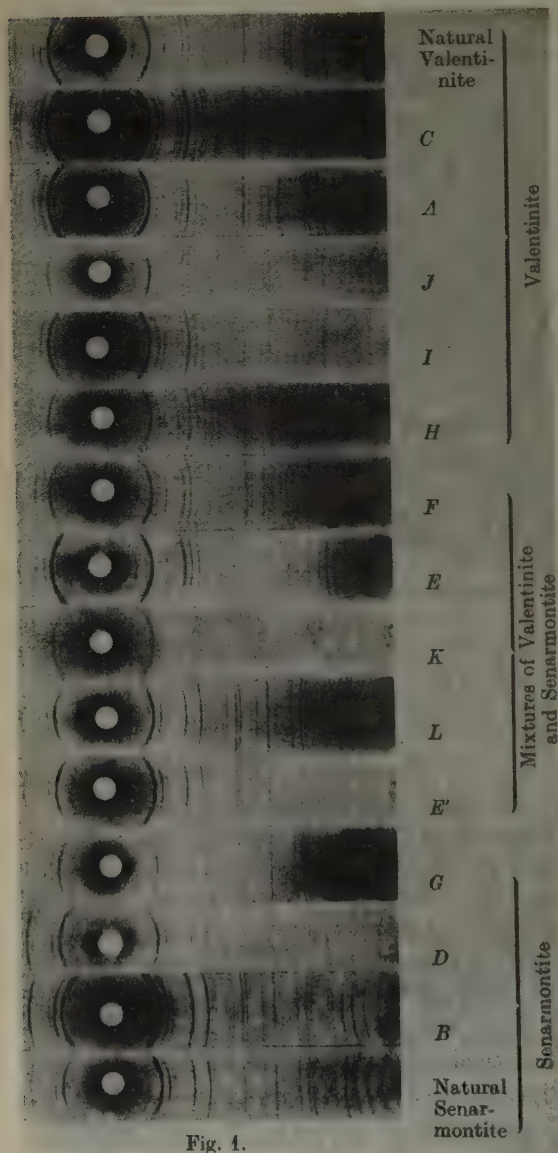


Fig. 1.



$SbCl_3$ - $HCl$ - $H_2O$  system were carried out to see if further light might be thrown on the mechanism of replacement of the  $Cl^-$ .

(3) An attempt was made to reverse the conversions, that is, to convert senarmontite to valentinite by contact with  $HCl$ . Were this possible, thermodynamic reasoning would necessitate the conclusion not only that valentinite contained atoms in addition to  $Sb$  and  $O_2$  but that the phase thus generated was a thermodynamically stable one.

(4) A direct analytical attack upon the problem was made by preparing a considerable quantity of  $Sb_2O_3$  by hydrolysis of  $SbCl_3$  followed by chemical analysis for stabilizing materials.

The first line of attack was carried out as follows: Some of the sample *A* (valentinite made by water hydrolysis of  $SbCl_3$  as previously outlined) was dissolved in pure  $HF$  in a platinum dish and the solution was electrolyzed with the dish as anode and a piece of platinum foil as cathode, under conditions which previous investigation (13) had shown produce pure stable  $Sb$  in very finely divided form. This very finely divided metal, after thorough washing, was placed under distilled water and allowed to oxidize by contact with the air for several months. A powder photograph *G* revealed that senarmontite was the resulting product.

The second line of attack, the study of the  $SbCl_3$ - $H_2O$ - $HCl$  system, was conducted as follows: Commercial "c. p."  $Sb_2O_3$  was dissolved to saturation in 8 normal  $HCl$  and portions of this solution were diluted with water to ten different final concentrations, the most dilute being .008 normal. Hydrolysis produced immediate precipitates which were allowed to remain in contact with the mother liquor in closed containers for a month at room temperature, at the end of which time the originally amorphous precipitates had become distinctly crystalline in all samples. The products were filtered, washed with alcohol and ether, and examined microscopically. X-ray powder photographs were then taken. The information thus obtained served to clarify the existing literature on this subject but since much of this clarification has no immediate bearing on the subject in hand, it will be discussed elsewhere. The major fact which appeared of direct significance for this investigation was that when the chloride ion concentration reaches a value somewhere between .02 and .008 normal, valentinite (powder photograph *H*) is generated in individual crystals very similar in habit to some of those found in natural mineral deposits.

The third line of attack, namely, the attempt to convert senarmontite into valentinite by means of contact with acid solution was conducted as follows: Senarmontite was placed in contact with solutions of varying



strengths of  $HCl$  corresponding with those previously investigated in the hydrolysis of  $SbCl_3$  and from which the nature of the solid phases obtained were now known from the previously mentioned microscopic and X-ray analysis. These solutions were sealed and allowed to stand for more than six months, but powder photographs showed no evidence of conversion to valentinite. This is capable of one of two interpretations; either that the valentinite obtained from  $Cl^-$  bearing solutions is truly an unstable phase in the classical sense of this term or that the rate of conversion is very slow.

For the fourth line of attack, direct chemical analysis for stabilizing materials, a considerable quantity of  $SbCl_3$  was prepared and hydrolyzed to valentinite with distilled water as previously outlined. After being air dried at room temperature for several months, analysis for  $Cl^-$  and  $H_2O$  yielded

	$Cl^-$ (%)	$H_2O$ (%)
$H_2O$ hydrolyzed sample (valentinite)	.031 .024 .032	.29 .28 .26 .24
	.029 av.	.27 av.

To determine whether this quantity of  $H_2O$  could be accounted for by adsorption, a sample of valentinite made by sublimation in  $N_2$ , ground to approximately the same fineness as the above, and conditioned under the same conditions, was analyzed and found to contain .28%  $H_2O$ . Apparently the  $H_2O$  content found above is entirely attributable to adsorption. A sample of the  $H_2O$  hydrolyzed product (valentinite) was left in contact with  $H_2O$  at room temperature for more than a year without conversion to senarmontite being effected. The senarmontite generated by treatment of the  $SbCl_3$  hydrolysis product with 10%  $NaOH$  showed no detectable  $Cl^-$ . (Less than .001%.)

The effect of the presence of other anions was then investigated as follows: A considerable quantity of  $Sb_2(SO_4)_3$  was prepared by dissolving some of the previously prepared valentinite in hot concentrated  $H_2SO_4$  and cooling. The precipitate of  $Sb_2(SO_4)_3$  thus obtained was thrown on a sintered glass filter plate and dried by suction. The final traces of mother liquor were removed by washing with alcohol. This  $Sb_2(SO_4)_3$  was then hydrolyzed at room temperature and at 100° C by sealing 2 gram samples in pyrex tubes with 200 cc. of  $H_2O$ . At the end of six weeks the tubes were opened, the products were examined microscopically and powder photographs were taken (*I* and *J*). Under the microscope the crystals had an appearance very similar to that of the valentinite crystals obtained from

natural deposits and the powder photographs checked the valentinite pattern exactly.

A perchlorate salt of  $Sb$  was prepared by making up a saturated solution of  $Sb_2O_3$  in 8 normal  $HClO_4$ , filtering through a sintered glass plate and cooling the filtrate. The salt [probably  $Sb(ClO_4)_3$ ] was freed of mother liquor as much as possible by suction filtration through a sintered glass filter<sup>1</sup>). The product was sealed up with a large quantity of water, and allowed to stand at room temperature for 11 weeks. At the end of this period powder photograph *K* showed that the originally amorphous powder had become partly crystalline, and that the crystalline portion contained both valentinite and senarmontite. To test more adequately the stability of the valentinite structure thus generated from perchloric acid solutions, a 1 gm. sample of the perchlorate salt was hydrolyzed with ca. 350 cc. of water at the boiling point for  $3\frac{1}{2}$  hours, the precipitate filtered on a sintered glass plate, sucked free of adhering solution, and left to air dry. Powder photograph *L*, made from this hydrolysis product, shows almost complete conversion to senarmontite.

### Discussion and Conclusions.

#### Conclusions from the $Sb_2O_3$ System.

$Sb_2O_3$ , having the low temperature senarmontite structure, is generated at room temperature by precipitation from aqueous solution in the absence of dissolved ions. If, however, dissolved ions are present during the precipitation, these ions are likely to cause the precipitation of the high-temperature valentinite structure.

In some cases, ( $Cl^-$  and  $SO_4^{2-}$ ) the dissolved anions are included in the solid phase so tenaciously as to defy removal by washing with water for apparently indefinite periods. Drastic treatment with alkaline reagents is necessary for the removal of these stabilizing anions. This treatment breaks up the valentinite and effects the generation of the senarmontite structure. In other cases ( $ClO_4^-$ ), the high-temperature valentinite structure, initially generated, is destroyed and the senarmontite structure induced by washing with  $H_2O$ . The conclusions seem unavoidable that "foreign" atoms dissolved in the solution from which the solid phase is precipitated, enter the solid phase and tend to stabilize the high temperature structure, and that the stabilizing action of these "foreign" atoms is specific, some atoms having a weak and some a very strong stabilizing

1) This salt is very readily hydrolyzed and attempts to wash with water or with alcohol result in immediate break-up of the crystals and production of a powder which gives a completely amorphous X-ray pattern.

effect. This behavior is in complete accord with the expectations of the theory (10) recently proposed.

### Substantiation from other Systems.

Additional evidence of stabilization by impurities is found in the literature in data as old as 1823 (6), on the one hand, and as recent as March, 1936 (15) on the other, and yet these data appear as isolated anomalies without correlating explanation — they cover organic as well as inorganic compounds. Typical samples are presented below:

(1) Cooke (11) in 1877, in a study of  $SbI_3$ , found that in crystallizing the substance from  $CS_2$ , the usual red hexagonal modification is sometimes admixed with a yellow monoclinic modification. With regard to the latter the author states:

"When crude  $CS_2$  was used the yield of monoclinic crystals was unusually large . . . The effect seems to depend on a change produced in the solvent by the sun's rays . . . Our theory is that under the action of light the crystalline molecules become as it were loaded by the adhesion of this material and that the monoclinic habit is due to this circumstance . . . So far as our analyses indicate the total amount of impurity in the monoclinic crystals is not greater than that which we often find in the hexagonal crystals when crystallized like the first from a solution in carbonic disulphide.

"The difference seems to depend on the condition in which the impurity is present: and the conception we have formed is that the impurity . . . actually adheres to the molecules . . . that while the primitive molecules thus loaded are prevented from macling so as to produce the triads of the hexagonal structure . . . these loaded molecules when united in the normal way form a (monoclinic) crystal."

(2) In the course of atomic weight work upon  $Sb$ , Cooke (12), in the same year, reports anomalous phenomena which, while not integrated by him into a picture such as that quoted above, are explicable on the basis of a stabilized structure theory. He precipitated  $Sb_2S_3$  from solutions containing  $HCl$  and tartaric acid obtaining the "unstable" red  $Sb_2S_3$ . To bring this into a form weighable as pure  $Sb_2S_3$  he heated to between  $210^\circ$ — $220^\circ$  in an atmosphere of  $CO_2$ , thus converting the sulphide into the gray modification. His statements follow:

"Between  $210^\circ$  and  $220^\circ$  . . . the red sulphide of antimony changes suddenly into the gray modification and in this last condition the product was weighed . . . On dissolving the gray sulphide in boiling  $HCl$  out of contact with the air, a considerable quantity of black residue was obtained. This . . . consisted chiefly of carbon resulting from the charring of the small quantity of tartaric acid, which, as we find, sulphide of antimony invariably carries down with it when precipitated under the conditions here described and which cannot be removed by any amount of subsequent washing. This charring takes place at the moment when the red is converted into the gray sulphide . . ."

The tartaric acid has apparently stabilized the red  $Sb_2S_3$  structure which rearranges to the gray sulphide structure with elimination of the impurity. It is interesting to note that the total quantity of the impurity is very small, in the neighbourhood of .05%.

(3) Recently, Weiser and Milligan (28), in the course of a series of X-ray studies of the hydrous oxides, prepared an "unstable" polymorph of  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$  apparently stabilized by the presence of  $Cl^-$ , which

"starts to lose its hydrate water at a temperature  $50^\circ$  higher than does a relatively pure sample."

(4) In an article by Michel and Chaudron (20) in *Comptes Rendus* of December, 1935 the authors state that the cubic form of  $Fe_2O_3$  which when pure, is transformed into the rhombohedral form below  $300^\circ$ , can, by incorporation of traces of sodium ferrite, be made stable up to  $800^\circ$ .

(5) In March, 1936, F. A. Dodge (15) reports phenomena indicating stabilization of polymorphs by foreign material in the organic field. Working with sodium benzyisulfonate, he finds

"the preparation of pure orthorhombic crystals for analysis presented at first some difficulty. Without going into details... it was found that the orthorhombic form was comparatively stable in the original mother liquor which contained sodium chloride, sulfite, sulfate and hydroxide, but in a pure solution the crystals were rapidly converted into the asymmetric (monoclinic) form."

Many other examples are available but the above will suffice to indicate that certain types of impurities present in a solution during precipitation of a solid phase often effect the generation of an "unstable" structure; that such a structure often contains this impurity; that the impurity is sometimes held so tenaciously as to defy usual chemical treatment for its removal; and that the structure containing the impurity shows a resistance to transformation to the "stable" structure not shown by the pure substance. This last conclusion is exactly the conclusion reached upon the basis of theoretical considerations recently outlined (10).

### The Question of True Thermodynamic Stability.

An interesting question now arises, namely, are the structures thus "stabilized" by impurity merely a growth phenomenon in which the presence of the impurity in some way inhibits the achievement of the equilibrium configuration, or are these structures truly thermodynamically stable in contact with the solutions from which they are generated? The first viewpoint may be illustrated by a quotation from a paper on calcite and aragonite by C. H. Saylor (25):

"Sufficiently strong preferential adsorption on an allotropic modification will spoil each crystal nucleus as a center for crystal growth and tend to obstruct the modification. This allows an unstable allotropic modification to be stabilized temporarily."

Saylor draws the conclusion from this point of view that the "temporarily stabilized" modification is actually thermodynamically unstable and appears only because the growth of the stable modification is "inhibited".



The second viewpoint has been stated by D. Balarew as a corollary of his theory (5) of "inner adsorption" as follows:

"upon changing the surroundings of every real crystal system, such a change takes place in the dimensions of the elementary crystallites; in their orientation; in the dimensions, structure, and method of synthesis of the "feste Bindungen"; in the adsorption on the inner surfaces of the elementary crystallites and of the "feste Bindungen"; in the external form of the growth conglomerates; and finally in the crystal lattice of the substance (polymorphic transformation) that the system as a growth conglomerate can be stable under the new environment."

According to this point of view one would expect that the "unstable" phase precipitated in the presence of impurities and containing these impurities is actually thermodynamically stable.

The research now in progress in this laboratory is designed, among other things, to test the thermodynamic stability of "unstable" phases which have been prepared during the course of this investigation<sup>1</sup>).

### Summary.

Certain types of impurities present in solution during precipitation of a solid phase often effect the generation of an "unstable" polymorphous modification. The modification thus generated often contains this impurity, sometimes held so tenaciously as to defy usual chemical treatment for its removal. Under these conditions, the structure containing this impurity shows a remarkable resistance to transformation to the stable structure of the pure substance. The complete removal of the impurity is apparently necessary for the realization of the transformation. Available evidence indicates that the phenomenon is a very general one, appearing with organic as well as with inorganic compounds. This behaviour is in accord with conclusions recently reached upon the basis of theoretical considerations.

In the precipitation of  $Sb_2O_3$  from aqueous solution, chloride and sulphate are very effective in thus stabilizing the high temperature structure. Perchlorate has a comparatively feeble stabilizing effect.

### References.

1. Allen, E. T., Crenshaw, J. L., Johnston, J. and Larsen, E. S., The Mineral Sulphides of Iron. *Amer. J. Sci.* **4**, 33 (1912), 169—236.
2. Allen, E. T., Crenshaw, J. L. and Merwin, H. E., The Sulphides of Zinc, Cadmium and Mercury; their Crystalline Forms and Genetic Conditions. *Amer. J. Sci.* **4**, 34 (1912), 341.

<sup>1</sup>) Note added in proof, March 17, 1937: Preliminary experiments, using an electromotive force cell technique, indicate that the chloride bearing valentinite generated by hydrolysis of  $SbCl_3$  in very dilute chloride bearing solution is a thermodynamically stable phase.

3. Allen, E. T., Crenshaw, J. L. and Merwin, H. E., Effect of Temperature and Acidity in the Formation of Marcasite ( $FeS_2$ ) and Wurtzite ( $ZnS$ ). *Amer. J. Sci.* **4**, 38 (1912) 393—431.
4. Arzruni, A., *Physikalische Chemie der Krystalle*. Braunschweig (1893) 25 et seq.
5. Balarew, D., Drei Warschauer Vorträge. *Jahrbuch der Univ. Sofia Phys.-Math. Fakultät*, **32**, 2, Chemie (1935—36) 22.
6. Brooke, H. J., *Ann. Phil. New Series* **6** (1823) 437.
7. Brooke, H. J., *Pogg. Ann.* **82** (1826) 193.
8. Buerger, M. J., The Pyrite-Marcasite Relation. *Amer. Mineral.* **19**, 2 (1934) 37—61.
9. Buerger, M. J., The Silica Framework Crystals and Their Stability Fields. *Z. Kristallogr.* **90** (1935) 186—192.
10. Buerger, M. J., The General Rôle of Composition in Polymorphism. *Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.A.* **22** (1936) 685—689.
- 10a. Buerger, M. J. and Bloom, M. C. Crystal Polymorphism. *Z. Kristallogr. (A)* **96** (1937) 182—200.
11. Cooke, J. P., Jr., *Proc. Amer. Acad. Arts and Sci.* **13** (1877) 55.
12. Cooke, J. P., Jr., *Proc. Amer. Acad. Arts and Sci.* **13** (1877) 15.
13. Cohen, E., Collins, E. and Strengers, Th., *Physikalisch-chemische Studien am sogenannten explosiven Antimon II.* *Z. physik. Chem.* **50** (1904) 307.
14. Credner, H., *J. prakt. Chem.* **2** (1870) 292.
15. Dodge, F. D., Sodium Benzylsulfonate: A case of Dimorphism. *J. Amer. chem. Soc.* **58** (1936) 437.
16. Frankenheim, M. L., *Pogg. Ann.* **92** (1854) 354.
17. Hincke, W. B., The Vapor Pressure of Antimony Trioxide. *J. Amer. chem. Soc.* **52** (1930) 3869.
18. Klaproth, M. H., *Bergm. J.* **1** (1788) 299.
19. Lea, C. and Wood, J. K., An Examination of the Alleged Antimonious Hydroxides. *J. chem. Soc.* **123** (1923) 264.
20. Michel, A. et Chaudron, G., Étude du sesquioxyde de fer cubique stabilisé. *C. R. Acad. Sci. Paris* **201** (1935) 1191.
21. Mitscherlich, E., *Ann. Chim. Physique* **19** (1822) 350.
22. Mitscherlich, E., *Ann. Chim. Physique* **24** (1823) 264.
23. Ostwald, W., *Grundriß der Allgemeinen Chemie*, Leipzig 1899, p. 185.
24. Roberts, E. J. and Fenwick, F., The Antimony Electrode. *J. Amer. chem. Soc.* **50** (1928) 2134 et seq.
25. See Saylor, C. H., Calcite and Aragonite. *J. phys. Chem.* **32** (1928) 1460.
26. Simon, A. and Poehlmann, H., Zur Kenntnis der Antimontrioxydhydrate. *Z. anorg. allg. Chem.* **149** (1925) 104, footnote 2.
27. Thenard, J. L. and Biot, J. B., *Soc. d'Arceuil* **2** (1809) 206.
28. Weiser, H. B. and Milligan, W. O.,  $\beta$  Ferric Oxide Monohydrate. *J. Amer. chem. Soc.* **57** (1935) 238.

Mineralogical Laboratory, Massachusetts Institute of Technology,  
Cambridge, Massachusetts, U. S. A.

Received 26 January 1937.

## Zur Struktur des Calciumsulfat-Halbhydrats $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Von W. Büsser und P. Gallitelli.

(Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem, und dem Mineralogischen Institut der Universität Mailand.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit teilt W. A. Caspari (1) eine neue Strukturbestimmung des Calciumsulfat-Halbhydrats mit. Unter Ablehnung der bereits früher von dem einen von uns (P. G.) angegebenen Struktur (2) kommt er zu einigen Schlußfolgerungen, die nicht nur zu den experimentellen Befunden in Gegensatz stehen, sondern auch in sich widerspruchsvoll sind.

Der von Caspari gefundene Elementarkörper des Halbhydrats ist nur halb so groß wie der früher (l. c.) bestimmte, offenbar weil die

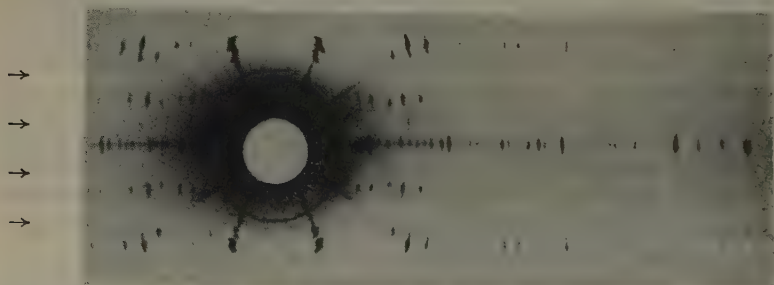


Fig. 1. Drehdiagramm von Calciumsulfathalbhydrat nach [001] mit Cu-K-Strahlung. Die Höhen der Zwischenschichtlinien sind durch Pfeile markiert.

allerdings sehr schwache Zwischenschichtlinie auf der Drehkristallaufnahme um die *c*-Achse übersehen worden ist. (Fig. 1).

Aus der zu kleinen Elementarzelle ergibt sich für Caspari die bedenkliche Konsequenz, daß er 1,5 Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  in der Zelle annehmen muß. Er umgeht diese Schwierigkeit mit dem Hinweis, daß das Wasser des Halbhydrats wie bei den Zeolithen »adsorptiv« gebunden sei und keine festen Lagen im Gitter habe. Hierzu ist aber auf Grund der sehr sorgfältigen Dampfdruckmessungen von F. Köberich (3) zu sagen, daß es sich beim Halbhydrat um ein echtes Hydrat handelt, das bei isothermer Entwässerung einen konstanten Dampfdruck zeigt. Die Strukturhaltung bei der Entwässerung allein ist noch kein Beweis für zeolithische

Wasserbindung (4). Man muß deshalb dem Wasser im Gitter feste Lagen zuweisen und den Casparischen Elementarkörper, bei dem dies wegen der Unganzzahligkeit der vorhandenen Wassermoleküle nicht möglich ist, auch aus dieser Erwägung ablehnen.

Mit seinen Gitterkonstanten berechnet Caspari für die Dichte einen Wert von  $2,87 \text{ g/cm}^3$ , während die experimentell bestimmten Werte zwischen  $2,60$ – $2,75$  liegen. Um aber doch Übereinstimmung zu erzielen, geht er folgendermaßen vor: Er setzt die Dichte des »adsorbierten« Wassers gleich  $1$  und die des wasserfreien Halbhydrats gleich  $2,70$  und mittelt zwischen diesen beiden Werten im Verhältnis der Molgewichte  $\text{CaSO}_4 : 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ . Es ergibt sich dann ein gut passender Wert von  $2,60$ . Dieses Vorgehen ist gleichbedeutend damit, daß man in der bekannten Formel für die Röntgendichte:

$$s = n M / V;$$

wo  $n$  Zahl der Moleküle im Elementarkörper,  $M$  das Molekulargewicht in  $g$ ,  $V$  das Volumen der Elementarzelle in  $\text{cm}^3$  ist, das Volumen der Halbhydratzelle (die als wasserfrei angenommen wird) noch um den Betrag erhöht, den  $1,5$  Wassermoleküle im flüssigen Zustand einnehmen d. h. also gewissermaßen die  $1,5$  Wassermoleküle noch außen an die Elementarzelle anhängt. Abgesehen davon, daß eine solche Vorstellung unmöglich ist, nimmt Caspari selbst im nachfolgenden Strukturteil das Wasser als im Inneren der Zelle befindlich an. Die Diskrepanz zwischen Röntgendichte und experimenteller Dichte besteht nicht, wenn man mit den früher (l. c.) gegebenen Zahlenwerten rechnet. Es ergibt sich dabei der Dichtewert  $2,76$ , der gut mit dem von Link und Jung (5), Moye (6) und Gallitelli (l. c.) zu  $2,75$  bestimmten Wert übereinstimmt.

Als Raumgruppe wird von Caspari  $D_{3d}^1$  oder  $D_{3d}^3$  angegeben, obwohl sich diese beiden R. G. gegenseitig ausschließen.  $D_{3d}^1$  hat in orthohexagonaler Auffassung eine Spiegelebene (100), während  $D_{3d}^3$  eine Spiegelebene (010) besitzt. Es ist also auf Grund des Laue diagramms parallel  $c$  leicht zwischen beiden Möglichkeiten zu unterscheiden. Da die Spiegelebene, wie Caspari in Übereinstimmung mit der früheren Arbeit findet, parallel (010) verläuft, so käme also nur  $D_{3d}^3$  in Frage. Von dieser Raumgruppe wird aber bei der nun folgenden Strukturbestimmung kein weiterer Gebrauch gemacht, sondern auf Grund von Raumerfüllungsbeobachtungen eine Struktur angegeben, die offensichtlich die Rhomboederbedingung erfüllt, indem zu jedem Atom ein identisches in  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{1}{3}$  und  $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$  vorhanden ist. Dabei ist aber das Nichtbestehen der Rhomboederbedingung vorher ausdrücklich betont worden. Intensitätsrechnungen,



die diese Unstimmigkeit sofort hätten aufzeigen müssen, sind nicht angeführt. Es mag hier noch bemerkt werden, daß auch die Benutzung der Casparischen Beobachtungen, trotz der übersehenen Zwischenschichtlinien und der dadurch reduzierten Zahl von registrierten Reflexen, zu der gleichen R.G. führt, wie sie in der früheren Arbeit wahrscheinlich gemacht werden konnte. ( $D_3^4$  bzw.  $D_3^6$ .)

Die Symmetrie des Halbhydrats wird von Caspari als streng trigonal bezeichnet, ohne daß goniometrische oder optische Messungen mitgeteilt werden. Schon früher hatte Gaubert (7) auf Grund von mikroskopischen Winkelmessungen die gleiche Ansicht geäußert, wobei aber die nach dieser Methode erhaltenen Werte nur angenäherte sind und nicht als beweisend angesehen werden können (8). Bei seinen optischen Beobachtungen hatte Gaubert (l. c.) neben optisch einachsigen Kristallen auch solche gefunden, die 3 getrennte zweiachsiges Interferenzfiguren zeigten, die um  $120^\circ$  gegeneinander gedreht waren, ähnlich wie es bei polysynthetischen Zwillingen von rhombischem Aragonit beobachtet wird. Gaubert führt die optische Zweiachsigkeit in diesen Fällen auf innere Spannungen zurück.

Da diese Ansichten in Gegensatz stehen zu den früher (l. c.) mitgeteilten goniometrischen, optischen und röntgenographischen Befunden, wonach das Halbhydrat monoklin ist, allerdings mit einer sehr stark ausgeprägten trigonalen Pseudosymmetrie, so wurde ein Teil der früheren Beobachtungen an frisch hergestelltem Material von dem einen von uns (P. G.) noch einmal reproduziert.

Die Halbhydratkristalle, die nach der Methode von van't Hoff aus Gips und konz. Salpetersäure bei  $50\text{--}60^\circ\text{C}$  gewonnen worden waren, waren 1–1,5 mm lang und 0,2–0,3 mm dick. Die chemische Analyse ergab:

	Gefund.	theoret.
$\text{CaO}$	38,46%	38,60%
$\text{SO}_3$	54,95%	55,20%
$\text{H}_2\text{O}$	6,50%	6,20%

Die Identität ist hierdurch sichergestellt. Die Brechungsindizes wurden mit Hilfe der Beckeschen Methode bestimmt zu:

$$n_\beta = 1,558 - 1,560; \quad n_\gamma = 1,582 - 1,584.$$

Beide Werte sind in guter Übereinstimmung mit den früher mitgeteilten Ergebnissen. Die kristallographische Untersuchung ergab mit dem früheren identische Resultate, insbesondere wurde das Fehlen von Vi-

zinalflächen bestätigt. An zahlreichen Schnitten senkrecht  $c$ , die unter großen Schwierigkeiten hergestellt wurden, konnte gezeigt werden, daß die Kristalle einheitlich sind und nicht polysynthetisch verzwillingt. Unter gekreuzten Nicols zeigen die Basalschnitte schwache Doppelbrechung und unter konvergentem Licht eine einzige und deutliche Interferenzfigur entsprechend einer zweiachsigen Substanz normal zur spitzen positiven Bisektrix  $\gamma$ . Als Mittelwert aus 17 Messungen, die zwischen  $18^\circ$  und  $24^\circ$  liegen, ergab sich für  $2E$  in guter Übereinstimmung mit dem früheren der Wert  $22^\circ$ .

Aus all dem geht hervor, daß das Halbhydrat tatsächlich zweiachsig ist, wie es auch schon Lacroix im Jahre 1898 (9) und Onorato (10) 1932 gefunden haben. Darüber hinaus ergeben auch die goniometrischen und röntgenographischen Messungen, daß die Kristalle nicht streng trigonal sind, sondern eine ganz geringe Deformation ins monokline System aufweisen. Allerdings ist diese Deformation so klein, daß es innerhalb der bei der Parameterbestimmung erreichten Genauigkeit angängig ist, mit einer trigonalen Zelle zu rechnen. Insofern ist die Symmetriefrage für den Strukturaufbau — wenigstens für die Feststellung des Bautyps als solchen — nicht so sehr von Belang.

Das von Caspari gegen die Monoklinität angeführte Argument, daß nämlich die Zahl der Moleküle in der Zelle nach der früheren Arbeit gleich 12 ist, dürfte wohl nicht in diesem Sinne zu bewerten sein. Es ist zwar im allgemeinen im monoklinen System ein Vorherrschen der Zahlen 2, 4 und 8 zu beobachten, es gibt aber kein Gesetz, das etwa eine Zahl 12 oder 6 ausschließen würde. Gerade bei einer so stark ausgeprägten trigonalen Pseudosymmetrie wird man auch bei einer monoklinen Zelle eine auf das trigonale System hinweisende Molekülzahl erwarten dürfen. Es sei dabei an den ganz analogen Fall des  $\text{AlCl}_3$  erinnert, dessen wahre R.G. die monokline Gruppe  $C_2^3 - C 2$  ist, das sich aber mit sehr großer Annäherung durch einen pseudohexagonalen Elementarkörper der R.G.  $D_3^3$  (bzw.  $D_3^5$ ) mit der Molekülzahl 6 beschreiben läßt. (11).

#### Literatur.

1. Caspari, W. A., Calcium Sulphate Hemihydrate and the Anhydrites I-Crystallography. Proc. Roy. Soc. London (1936) 41.
2. Gallitelli, P., Ricerche sul solfato di calcio semidrato e sull'anidrite solubile. Per. di Min. 4 (1933) 132; Z. Kristallogr. Ergbd. Strukturber. III (1936) 97 u. 443.
3. Köberich, F., Die Maximaltension und das Adsorptionsgleichgewicht. Dissert., Univ. Berlin 1934.
4. Ans, J. D., Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen, Berlin 1933, Verlags. f. Ackerbau, S. 191. Büsseldorf, W.,

- Cosmann, O., u. Schusterius, C., Die Entwässerung des Gipses, Sprechsaal Koburg 1936, S. 405.
5. Link und Jung, Z. anorg. u. allg. Chem. **137** (1924) 107.
  6. Moye, C., Chem. Ztg. **30** (1906) 544.
  7. Gaubert, P., Bull. Hémihydrate de Sulfate de Calcium ecc. Soc. franç. Minéral. **57** (1934) 252.
  8. Rosenbusch, H., Mikroskopische Physiographie der petrogr. wichtigen Mineralien I, 1, Stuttgart 1924, S. 447. Aloisi, P., I minerali delle rocce e la loro determinazione per mezzo del microscopio, Milano 1929, S. 36.
  9. Lacroix, A., C. R. Acad. Sci. Paris **126** (1898) 553.
  10. Onorato, E., Semidrato del sulfato di calcio e anidrite solubile. Per. di Min. **3** (1932) 137.
  11. Ketelaar, J. A. A., Die Kristallstruktur der Aluminiumhalogenide II. Z. Kristallogr. **90** (1935) 237.

Eingegangen am 20. März 1937

---

## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

### Über das Kristallgitter des Calciumjodates und seine Beziehungen zu jenem des Kaliumjodates.

Von B. Goßner in München.

Das Kristallgitter des Kaliumjodats ist vom Typus des Perowskites, mit der Würfelkante  $a = 4,46 \text{ \AA}$ . Die Jod- und Sauerstoffatome stellen einen dreidimensional unbegrenzten Komplex dar, dem man eine strukturelle Einheit  $[J_2O_6]^{2-}$  zuordnen kann.

Auf einfachem konstruktivem Wege kann man aus dem Gitter des Kaliumsalzes ein mögliches Gitter von der Zusammensetzung des Calciumjodates,  $J_2O_6Ca$ , ableiten, das insbesondere auch den Forderungen der Valenz entspricht.

Wir grenzen im Gitter des Kaliumjodates mit Weglassung der Kaliumionen eine parallelepipedische Einheit dadurch ab, daß wir einen Eckpunkt derselben in die Mitte des Elementarwürfels mit der Kante  $a = 4,46 \text{ \AA}$  legen, drei Gerade durch diesen Punkt mit den Richtungen  $[110]$ ,  $[111]$  und  $[1\bar{1}1]$  zu Kanten des neuen Parallelepipedes wählen und diesen die Parameter  $2a\sqrt{2}$  und  $a\sqrt{3}$  zuordnen. Dieser Körper kann im Sinne des einfachen monoklinen Parallelepipedes mit den Konstanten

$$a_1 = a\sqrt{3}, \quad b_1 = 2a\sqrt{2}, \quad c_1 = a\sqrt{3}, \quad \beta = 109^\circ 28'$$

beschrieben werden, gemäß den Transformationen  $[1\bar{1}1] \rightarrow [100]$ ,  $[110] \rightarrow [010]$  und  $[111] \rightarrow [001]$ . Sein Volumen ist  $a\sqrt{3} \cdot 2a\sqrt{2} \cdot a\sqrt{3} \cdot \sin 70^\circ 32' = 8a^3$ , das Achtefache des Elementarwürfels von Kaliumjodat. Er enthält also  $4[J_2O_6]^{2-}$ .

Folgendes sind die Parameter der 8 J- und 24 O-Ionen in diesem Elementarbereich:

$$\begin{aligned} (2 + 2) J: & \frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \\ 4 J: & \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4} \\ 4 O: & \frac{1}{4}0\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}0\frac{1}{4} \\ 4 O: & \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, 0\frac{1}{4}0, 0\frac{1}{4}0, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4} \\ 4 O: & \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{5}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{7}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4} \\ 4 O: & \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{5}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{7}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4} \\ 4 O: & \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{5}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{7}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4} \\ 4 O: & \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{5}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{7}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4} \end{aligned}$$

Diese Tabelle enthält eine besondere Art der Zusammenfassung der Atome. Es liegt ihr die Vorstellung zugrunde, daß das Gitter der Raumgruppe  $C_{2h}^5$  mit der Gleitkomponente  $a/2 + c/2$  für die Gleitspiegelungsebenen  $(010) \frac{1}{2}$  und  $(010) \frac{3}{2}$  zugehöre.

In den vier Orten  $000$ ,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  und  $0\frac{1}{2}0$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$  sind die Mittelpunkte der einen Hälfte der acht würfeligen Teilkörper gegeben, aus denen der neue Elementarkörper zusammengesetzt ist. Legt man  $(2 + 2) Ca$ -Ionen mit ihren Schwerpunkten in diese Orte, dann besteht die sich ergebende strukturelle Einheit aus vier Molekülen von der Zusammensetzung  $J_2O_6Ca$ .



Das so abgeleitete Gitter ist in seinem Hauptbestand mit jenem des Kaliumjodats übereinstimmend, im besonderen in dem Radikal  $[J_2O_6]^{2-}$  von jeweils gleicher Bauart. Die Jodatome sind in den Ecken, die Sauerstoffatome in den Kantenmitten einer kleinsten würfeligem Einheit. Der Unterschied besteht in der Besetzung der Mitten dieser Einheit mit der Kante  $a = 4,46 \text{ \AA}$  durch Metallionen. Beim Kaliumsalz, dem dieser Würfel als Einheit zukommt, trifft auf jeden solchen Ort ein Kaliumion. Bei der Einfügung von  $Ca$ -Ionen an Stelle des Alkalis bleibt die eine Hälfte der Würfelmitten frei und nur die andere Hälfte ist mit Ionen des Erdalkalis besetzt. Es sind diejenigen Mittelpunkte besetzt, welche Netzebenen  $(110)$  und  $(\bar{1}\bar{1}0)$  angehören, die im Gitter des Kaliumjodates im Abstand  $P_{[110]}$  bzw.  $P_{[\bar{1}\bar{1}0]}$  aufeinander folgen, während die Punkte auf der andern Hälfte der zugehörigen Ebenen, welche diesen Abstand unterteilen, unbesetzt bleiben.

Parallel  $(100)$  und  $(001)$  folgen sich mit der Verschiebung um  $a/8$  bzw.  $c/8$  Netzebenen mit der Besetzung:  $2Ca + 2J + 2O$ ,  $4O$ ,  $2J + 2O$ ,  $4O$ ,  $2Ca + 2J + 2O$  usw., parallel  $(010)$  im Abstand  $b/8$  solche mit  $2Ca + 2J + 2O$ ,  $4O$ ,  $2J + 2O$ ,  $4O$ ,  $2Ca + 2J + 2O$  usw., Netzebenen parallel  $(\bar{1}01)$  im Abstand von  $\frac{1}{8} P_{[101]}$  haben die Besetzung  $2Ca + 2J + 2O$ ,  $4O$ ,  $2J + 2O$ ,  $4O$ ,  $2Ca + J + 2O$  usw. Im Abstand von  $\frac{1}{4} P_{[101]}$  folgen sich parallel  $(101)$  Netzebenen  $2Ca + 4O$ ,  $4J + 8O$ .

Das zunächst konstruktiv abgeleitete Gitter erscheint als dem Calciumjodat tatsächlich zukommende Atomanordnung wohl denkbar. Das  $J^{5+}$ -Ion ist von 6 Sauerstoffatomen, das  $Ca^{2+}$ -Ion von 12  $O^{2-}$ -Ionen in der gleichen Weise wie beim Perowskit umstellt. Im Besonderen ist auch die Valenzregel erfüllt. An jedes  $O^{2-}$ -Ion sind 2  $J^{5+}$ - und 2  $Ca^{2+}$ -Ionen gebunden; es ist  $2 \cdot \frac{5}{8} + 2 \cdot \frac{2}{8} = 2$ .

Die Konstanten des wirklichen Gitters des Calciumjodates haben wir<sup>1)</sup> vor längerer Zeit an Kristallen des Lautarites bestimmt. Die erhaltenen Werte (in  $\text{\AA}$ ) sind im folgenden den Konstanten des konstruierten Gitters gegenübergestellt, wobei die letzteren in der oben gebrauchten, einem monoklinen Kristall zukommenden Form angegeben sind:

$J_2O_6Ca$	Raumgr.	$a$	$b$	$c$	$\beta$	$Z$
Lautarit	$C_{2h}^5$	7,18	11,38	7,32	$106^\circ 22'$	4
Konstruiertes Gitter	$C_{2h}^5$	$7,72 (= a_1)$	$12,56 (= b_1)$	$7,72 (= c_1)$	$109^\circ 28'$	4

Eine sehr große Ähnlichkeit besteht unzweifelhaft bei allen Konstanten. Die Kanten des wirklichen Elementarbereiches des Calciumjodates sind etwas kürzer als jene des theoretischen Gitters; die Verkürzung bewegt sich in den Grenzen von 5—10%. Das konstruierte Gitter ist aus dem des Kaliumjodates abgeleitet, dem ein Metallatom mit großem Radius ( $K = 1,33 \text{ \AA}$ ) und ein Abstand  $K - O = 3,14 \text{ \AA}$  zukommt. Das  $Ca$ -Ion hat einen wesentlich kleineren Radius ( $1,06 \text{ \AA}$ ). Etwas kürzere Parameter sind damit für das Gitter des Lautarits zu erwarten. In der Richtung  $[010]$  ergibt sich ein Abstand  $Ca - O = \frac{1}{4} \cdot 11,4 = 2,85 \text{ \AA}$ . Ein ähnlicher Abstand findet sich im Perowskit und einigen anderen analogen Verbindungen des Calciumoxydes.

1) Z. Kristallogr. (A) 75 (1930) 411.

Die Übereinstimmung der beiden Parallelepipede in ihren Dimensionen ist als die notwendige Folge der Tatsache anzusehen, daß der Kristallbau des Lautarites auch in den Einzelheiten dem konstruierten Gitter sehr nahekommt, daß also in dem Calciumsalz der Komplex  $[J_2O_6]^{2-}$  vom gleichen Bau wie beim Kaliumjodat sich vorfindet und daß in dem achtfachen Elementarbereich des letzteren die Orte der Kaliumionen jetzt nur zur Hälfte und zwar durch Calciumatome besetzt sind. Die Änderungen beim Übergang vom Kaliumsalz zum Calciumsalz bzw. vom konstruierten Gitter zum wirklichen Gitter des Lautarites mit etwas kleinerem Volumen des Elementarbereiches sind offenbar nur gering. Zunächst wird die Zugehörigkeit zu einer Raumgruppe des kubischen Systems aufgehoben. Aber im Verhältnis  $a : b : c \approx \sqrt{3} : 2\sqrt{2} : \sqrt{3}$  und  $\beta = 106\frac{1}{2}^\circ$  erkennt man, daß die dem monoklinen System angehörenden Kristalle des Lautarites einen stark pseudokubischen Charakter bewahren. Die wirklichen Koordinatenwerte der Atome in allgemeinen Punktlagen werden wohl gegenüber den oben angegebenen Werten des konstruierten Gitters kleine Abänderungen erfahren. Die Werte für die 4 *Ca*- und die 4 *J*-Atome in den Symmetriezentren bleiben bestehen.

Verlegung des Anfangspunktes in ein mit einem Jodatome besetztes Symmetriezentrum, etwa nach  $[\frac{1}{2}00]$  oder  $[00\frac{1}{2}]$  würde eine Änderung der Koordinatenwerte entsprechend einer Verschiebung um  $a/2$  oder  $c/2$  bei gleicher Verteilung der Atome bedeuten.

Jenen Punktlagen, die ursprünglich von der anderen Hälfte der *K*-Atome besetzt waren und jetzt frei sind, kommen im konstruierten Gitter die Koordinaten  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$ ,  $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$  zu. Würde man in diese Orte die vier *Ca*-Atome verlegen, dann ergäbe sich die gleiche Atomanordnung wie oben. Der Unterschied gegenüber der zuerst beschriebenen Verteilung besteht darin, daß die *Ca*-Atome jetzt nicht in Symmetriezentren liegen. Angesichts der geringen gestaltlichen Verschiedenheit zwischen dem konstruierten und dem wirklichen Elementarbereiche erscheint die Lage dieser Metallatome in Punkten ohne Freiheitsgrad, wie das auch ursprünglich bei den durch sie ersetzten *K*-Atomen der Fall ist, wahrscheinlicher.

Den Radius des Ions  $J^{5+} = 0,94 \text{ \AA}$  bezeichnet V. M. Goldschmidt<sup>1)</sup> als nicht ganz sichergestellt. Im konstruierten Gitter folgen sich auf drei paarweise zueinander senkrechten Richtungen mit den Parametern  $P_{[101]} = 8,92 \text{ \AA}$  und  $P_{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]} = P_{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]} = 17,8 \text{ \AA}$ , den anfänglichen Richtungen  $[100]$ ,  $[010]$  und  $[001]$ , Jod- und Sauerstoffatome mit dem Abstand  $J-O = 2,23 \text{ \AA}$ . Die entsprechenden Parameter des Lautarites sind  $8,70 (= 4 \cdot 2,17)$  bzw.  $16,2 (= 8 \cdot 2,03) \text{ \AA}$ . Die beiden Werte  $2,17$  und  $2,03$  sind etwas kleiner als der Abstand  $J-O$  im Gitter des Kaliumsalzes. Es ergibt sich nicht notwendig die Schlußfolgerung, daß die Dimensionen des oktaederartigen  $[JO_6]^{7-}$ -Komplexes im Calciumsalz etwas kleiner seien. Aber immerhin ist in der Tatsache, daß gegenüber den beiden, in der Ebene (101) des konstruierten Gitters gelegenen Hauptachsen dieses Komplexes die entsprechenden Parameter des wirklichen Gitters um 9% verkürzt erscheinen, ein Hinweis darauf gegeben, daß der für das Jodion angegebene Radius vielleicht etwas zu groß sei.

1) Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII. Skr. Norske Vid.-Ak. Oslo, I. Mat.-naturw. Kl. 2 (1926) 42.

Das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung sei im folgenden zusammengefaßt: Es werden nahe Beziehungen zwischen den Gittern des *K*- und des *Ca*-Jodates festgestellt. Diese Erkenntnis ermöglicht es, aus dem bekannten Gitter des ersteren eines solches des *Ca*-Salzes konstruktiv abzuleiten, welches jenem bei Befriedigung der Forderungen der Valenz ähnlich und als im Lautarit mit großer Annäherung erreicht anzusehen ist.

Eingegangen den 13. Februar 1937.

## The Crystal Structures of Marcasite, Arsenopyrite, and Loellingite.

By Maurice L. Huggins,

Communication No. 640 from the Kodak Research Laboratories.

In a series of interesting papers, Buerger<sup>1)</sup> has shown that the structure of marcasite ( $FeS_2$ ) is of the type predicted<sup>2) 3)</sup> (partly from theoretical principles<sup>4) 5)</sup> and partly by analogy with the known structure of pyrite) by me more than 15 years ago, and that (again as predicted) arsenopyrite ( $FeAsS$ ) and loellingite ( $FeAs_2$ ) "possess similar structures, arsenic atoms replacing half or all of the sulfur atoms."

Buerger accepts my deduction, from Lewis<sup>6)</sup> generalization that electronegative atoms in stable chemical compounds almost invariably have a complete octet of valence electrons, that the iron atoms in pyrite and marcasite are in the ferrous state, each supplying two electrons to the valence shells of the electronegative atoms, but he overlooks or neglects my conclusion, from precisely the same reasoning, that, in  $FeAsS$  and similar compounds, the iron is in the ferric state, and in  $FeAs_2$  it is in an even more highly oxidized state, supplying four electrons per atom to the valence system. In his latest article<sup>1)</sup>, he announces "the discovery of the existence of  $Fe^{III}$  in the non-polar state" in arsenopyrite. His evidence is a decrease (said to be of 0.105 Å) in the atomic (octahedral) radius of iron from that calculated<sup>6) 7)</sup> from pyrite and similar disulfides. Such a decrease with an increase in positive valence was predicted by me<sup>8)</sup> and has been found experimentally in similar cobalt and nickel compounds<sup>7)</sup>, yet Buerger's calculation of its magnitude has little meaning, for several reasons:

(1) He does not estimate the probable errors of his parameter determinations, but if they are approximately the same as those given by him for mar-

1) Buerger, M. J., Amer. Mineral. **16** (1931) 361; **19** (1934) 37; Z. Kristallogr. (A) **82** (1932) 165; **95** (1936) 83.

2) Huggins, M. L., Physic. Rev. **19** (1922) 369.

3) Huggins, M. L., J. Amer. chem. Soc. **44** (1922) 1844.

4) Lewis, G. N., J. Amer. chem. Soc. **38** (1916) 762.

5) Huggins, M. L., J. physic. Chem. **26** (1922) 601.

6) Huggins, M. L., Physic. Rev. **21** (1923) 205; **28** (1926) 1086.

7) Pauling, L., and Huggins, M. L., Z. Kristallogr. (A) **87** (1934) 205.

8) Huggins, M. L., Physic. Rev. **18** (1921) 333; **19** (1922) 346; Refs. 3 and 7.



casite and loellingite, his calculated interatomic distances may be in error by several hundredths of an Ångström unit. (Compare the distances and parameters given in Table XI of Ref. 7 with those in Ref. 1.)

(2) He assumes that sulfur and arsenic "radii" which add together to give the  $As-S$  distance can be used without modification to calculate a radius for iron from the  $Fe-S$  and  $Fe-As$  distances, — a procedure which, as I have carefully pointed out<sup>1) 2)</sup> is not justifiable. In calculating the covalent radii for  $Fe^{II}$  (octahedral),  $S$  (tetrahedral)<sup>3)</sup> and  $As$  (tetrahedral), which Buerger says "are definitely out of harmony with the interatomic distances found in arsenopyrite", I assumed tentatively a difference of 0.02 Å between the  $S$  or  $As$  "radius" for a bond to another  $S$  or  $As$  atom and that for a bond to an electro-positive atom, such as  $Fe$ . For comparison with the  $Fe^{II}$  octahedral radius, the corresponding  $Fe^{III}$  radius should be calculated by the same procedure, which increases Buerger's  $Fe^{III}$  radius by 0.02 Å.

(3) In computing a radius for  $Fe^{III}$ , he uses only the smaller  $Fe-S$  and  $Fe-As$  distances, neglecting the (half as numerous) larger distances. A better procedure would be to take the average values, thus increasing the calculated  $Fe^{III}$  radius again by about 0.02 Å.

(4) The interatomic distance values used by Buerger in his discussion of atomic radii<sup>4)</sup> differ considerably from those listed in his Table IV, from which they are supposed to be taken. Which set is to be assumed to be correct?

Although the dimensions Buerger has obtained for the unit cell of loellingite ( $FeAs_2$ ) seem to indicate a radius for the iron atoms in this compound which is considerably less than the octahedral radius of  $Fe^{II}$ , his conclusion that these atoms are here trivalent must be considered a mere guess. It is much more likely that they are here tetravalent, in agreement with the repeatedly verified rule<sup>5) 6) 7)</sup> that electronegative atoms have complete octets. Buerger also considers it possible that the iron atoms in marcasite are trivalent, an extremely improbable assumption, since the additional electrons removed from the iron atom would necessarily be metallic electrons. It is much more likely that his parameter determination is considerably in error.

1) Siehe Fußnote 6 auf S. 384.

2) Siehe Fußnote 7 auf S. 384.

3) The tetrahedral radius for  $S$  from Ref. 7 is incorrectly quoted by Buerger as 1.06 Å, rather than 1.04 Å.

4) Buerger, M. J., Z. Kristallogr. (A) 95 (1936) 83, p. 110 and 111.

5) Siehe Fußnote 3 Seite 384.

6) Siehe Fußnote 4 Seite 384.

7) Siehe Fußnote 5 Seite 384.

Rochester, New York, December 4, 1936.

Received 10<sup>th</sup> February 1937.



## Zur Kristallmorphologie von Ammoniumazid, $NH_4 \cdot N_3$ .

Von Willi Kleber.

(Aus dem Victor-Goldschmidt-Institut für Kristallforschung, Heidelberg.)

Von Prof. Dr. E. Müller-Heidelberg wurde mir freundlicherweise gut kristallisiertes Stickstoffammonium ( $NH_4 \cdot N_3$ ) zur kristallographischen Untersuchung zur Verfügung gestellt. Die einzelnen Kristalle, die nach einem neuen patentierten Verfahren von E. Müller hergestellt worden sind, haben im Durchschnitt die Dimensionen 1,0 : 1,5 : 2,0 mm und bilden dichte Aggregate. Sie sind an der Luft schon bei Zimmertemperatur außerordentlich leicht flüchtig, so daß sie rasch trübe werden. Am Reflexionsgoniometer und u. d. M. zeigen die Kristalle daher immer eine stark angeätzte Oberfläche und liefern im allgemeinen wenig gute Reflexe. Wenn trotz der dadurch bedingten Ungenauigkeit der Messungen die Ergebnisse hier mitgeteilt werden, so ist dies dadurch gerechtfertigt, daß bis jetzt über die Kristallmorphologie des Ammoniumazids so gut wie nichts bekannt ist.

Beim Nachsuchen im Schrifttum fand sich nur eine kristallographische Angabe über das Ammoniumazid, die von Rosenbusch<sup>1)</sup> gegeben war. Dort werden Tafeln beschrieben mit zwei senkrechten Systemen von Zwillingstreifen. Allerdings konnte Rosenbusch deren Kristallsystem nicht einwandfrei bestimmen. Nach ihm kristallisiert Stickstoffammonium wahrscheinlich rhombisch. Unsere Messungen lassen keinen Zweifel darüber, daß Ammoniumazid in der Tat rhombisch kristallisiert. Wenn auch die Unsicherheit in den Winkelwerten es als fraglich erscheinen lassen könnte, ob rhombisches oder tetragonales System vorliegt, so wird doch durch die Flächenverteilung diese Alternative eindeutig zugunsten des rhombischen Systems entschieden.

Außer der Mitteilung Rosenbuschs liegen nur Angaben vor, die recht allgemein gehalten sind und sich auf die grobe Kennzeichnung der Ausbildung beschränken. So ist bekannt, daß  $N_4H_4$  aus alkoholischer Lösung durch Äther in sehr kleinen, weißen anisotropen Nadelchen ausgefällt wird. Aus Alkohol umkristallisiert bilden sich große, farblose, nicht reguläre Blättchen und aus der Schmelze entstehen viereckige, glasklare, gut kristallisierte Individuen<sup>2)</sup>. Nach persönlicher Mitteilung erhielt E. Müller aus wäßriger Lösung farblose Nadelchen.

Es wurden insgesamt etwa 30 Kristalle untersucht, von denen 9 am Reflexionsgoniometer genauer ausgemessen wurden. Leider war es nur möglich zwei Winkel einigermaßen einwandfrei zu ermitteln. Es wurden folgende Mittelwerte mit den nach Gauß errechneten mittleren Fehlern bestimmt: für (041):  $\rho = 46^\circ 34' \pm 12'$  (aus 9 Einzelmessungen) und für (412):  $\rho = 40^\circ 27' \pm 8'$  (aus 8 Einzelmessungen). Aus  $\rho_{011}$  wurde unmittelbar  $q_0$ , aus  $\rho_{112}$  und  $\rho_{011}$   $p_0$  berechnet. Es ist mit Angabe der mittleren Fehler:

1) Rosenbusch, H., Kristallographische Untersuchung der Stickstoffmetalle. J. prakt. Chem. 58 (1898) 261; Ref. Z. Kristallogr. 33 (1900) 99; vgl. auch Groth, P., Chem. Krist. 1 (1906) 204.

2) Vgl. Gmelins Handb. Lieferung: Ammonium 81.

$$p_0 = 1.340 \pm 0.013$$

$$q_0 = 1.056 \pm 0.007(2).$$

Hieraus ergibt sich:

$$a = 0.7880 \pm 0.009(3)$$

$$c = 1.056 \pm 0.007(2)$$

oder:

$$a : b : c = 0.788 : 1 : 1.056.$$

Insgesamt wurden folgende Formen beobachtet:  $c$  (001),  $M$  (110),  $f$  (011),  $a$  (100),  $b$  (010),  $u$  (112) und  $o$  (111) (?). In Tab. I sind die berechneten  $\varphi$ ,  $\varrho$ -Werte den beobachteten gegenübergestellt. Außer den beiden zur Berechnung der Elemente verwerteten Winkeln konnten keine weiteren zur Kontrolle benutzt werden. Es ist deshalb von der Berechnung einer vollständigen Winkeltabelle Abstand genommen worden. In Fig. 1 ist das gnomonische Gesamtbild der beobachteten Formen des Ammoniumazids wiedergegeben.

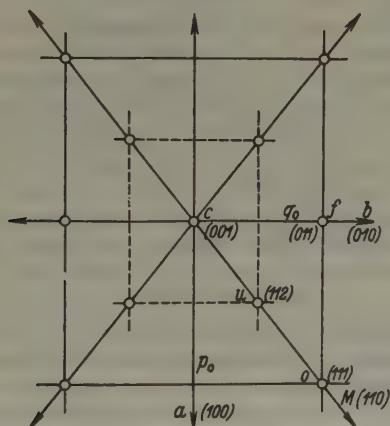


Fig. 1.

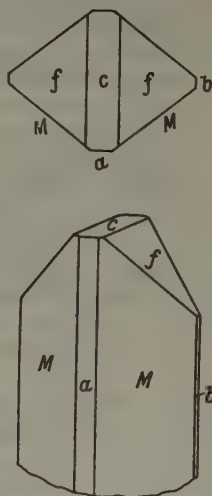


Fig. 2.

Fig. 1. Gnomonisches Gesamtbild der beobachteten Formen des Ammoniumazids.

Fig. 2. Kopfbild und parallelperspektivisches Bild von Ammoniumazid.

Tabelle I.

Nr.	Buchst.	Index	berechnet		gemessen:	
			$\varphi$	$\varrho$	$\varphi$	$\varrho$
1	c	001	—° —'	0° 00'	—	—
2	M	110	51 45	90 00	45°—54°	~ 90°
3	f	011	0 00	46 34	0°	*46° 34'
4	a	100	90 00	90 00	~ 90°	~ 90°
5	b	010	0 00	90 00	~ 0°	~ 90°
6	u	112	51 45	40 27	(45°—47°)	*40° 27'
7	o	111	51 45	59 37	(40°—60°)	61°

Von den Formen sind (001) und (110) die weitaus wichtigsten. Meist kommen diese beiden Formen, manchmal zusammen mit sehr schmalen (100) und (010) trachtbeherrschend vor. Weiterhin ist  $f$  (011) recht wichtig. Der Typus, der in Fig. 2 dargestellt ist, findet sich außerordentlich häufig. Wohl über 50% der beobachteten Kristalle zeigen diesen Habitus.  $M$  und  $f$  sind trachtbeherrschend,  $c$ ,  $a$  und  $b$  sind untergeordnet.  $a$  und  $b$  bilden im allgemeinen nur schmale Flächen, dabei ist  $a$  vielfach deutlich breiter als  $b$ , mitunter fehlt  $b$ , während  $a$  vorhanden ist. Relativ selten ist  $u$  (112). In Fig. 3 ist die Kombination  $c$ ,  $M$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $u$  im Kopfbild dargestellt.  $c$  und  $M$  sind herrschend, während  $u$  sehr schmal ist.  $o$  (111) konnte nur an einem sehr angeätzten Kristall, dort allerdings viermal, festgestellt werden. Die Flächen gaben am Reflexionsgoniometer sehr schlechte Reflexe. Vielleicht handelt es sich um eine Ätzfläche. Da die Übereinstimmung der gemessenen mit den berechneten Positionswinkeln nicht gut ist, muß die Form  $o$  als fraglich bezeichnet werden. Die qualitative Rangordnung der Formen des Stick-

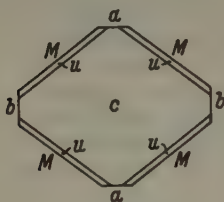


Fig. 3.

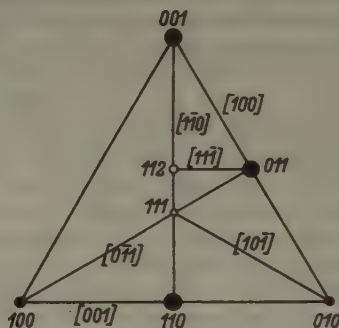


Fig. 4.

Fig. 3. Kopfbild eines Ammoniumazid-Kristalls.

Fig. 4. Schematische Dreiecksprojektion der Formen und wichtigsten Zonen von Ammoniumazid.

stoffammoniums ergibt sich danach aus Fig. 4, die das Formensystem in schematischer Dreiecksprojektion nach Niggli darstellt. Wichtige Zonen sind [001], [100] und [110].

Es ist vielleicht ganz nützlich, vergleichend auf die kristallographischen Eigenschaften der übrigen bekannten Azide, insbesondere der Alkaliazide, hinzuweisen.  $\text{NaN}_3$  bildet hexagonale Tafeln mit prismatischer Spaltbarkeit.  $\text{KN}_3$  und  $\text{RbN}_3$  kristallisieren tetragonal mit den Formen (001), (111) und (100),  $\text{CsN}_3$  mit (001) und  $\text{TlN}_3$  mit (001), (111) und (221) ebenfalls tetragonal<sup>1)</sup>.  $\text{AgN}_3$  kristallisiert nach neueren Angaben von Bassière<sup>2)</sup> und West<sup>3)</sup> rhombisch pseudotetragonal. Auf Grund goniometrischer Messungen wurden

1) Groth, P., Chem. Krist. 1 (1906) 204.

2) Bassière, Marc, Structure cristalline de l'azoture d'argent. C. R. Acad. Sci. Paris 201 (1935) 735—737; Bull. Soc. franç. Minéral. 58 (1935) 333—340.

3) West, C. D., The structure of silver azide  $\text{AgN}_3$ . Z. Kristallogr. 95 (1936) 421—425.

am  $AgN_3$  die Formen (110), (100), (010) und (010) festgestellt. Offenbar steht  $AgN_3$  in enger Beziehung zu den tetragonalen Aziden.  $N_4H_4$  zeigt ebenfalls leichte Anklänge an das tetragonale System, ohne aber eine stärkere Verwandtschaft mit den übrigen Salzen der Stickstoffwasserstoffsäure erkennen zu lassen.

Herrn Prof. E. Müller danke ich auch an dieser Stelle für die Überlassung des Materials.

Heidelberg, im März 1937.

Eingegangen, den 3. März 1937.

## Über orientierte Verwachsungen von Covellin auf Zinkblende.

Von S. v. Gliszczynski und E. Stoicovici in Cluj (Rumänien).

### 1. Untersuchungsmaterial und Zielsetzung.

Aus der Erzgrube Mina Galbena in Băița, Satu Mare (Siebenbürgen), erhielten wir kürzlich eine  $5 \times 6 \times 7$  cm große Stufe von bis zu 0.8 cm Kantenlänge messenden würflichen Pyriten, denen kleine, dunkel- bis stahlblaue Kristalle angeblich von Covellin ein- und aufgewachsen sind. Diese Kriställchen, von einer maximalen Größe bis zu 2 mm Durchmesser, sehen in der Tat dem Kupferindig außerordentlich ähnlich, wenn sie in Richtung einer offenbar vorhandenen dreizähligen Achse betrachtet werden. Die Kristallflächen weisen schwachen Mattglanz auf, der auf den einzelnen Flächen verschieden ist, und zwar sind die zur vermuteten trigonalen Achse schräg liegenden Flächen kräftiger blau gefärbt als die dazu senkrechte Fläche. Die Strichfarbe bei leichtem Druck gegen die Porzellanplatte ist fast schwarz, bei stärkerem Druck licht- bis dunkelbraun.

Spaltversuche und goniometrische Messungen ergaben, daß diese blauen Kristalle keine Covelline, sondern Zinkblendensind. Frische Spaltungsflächen zeigen einen dunkelbraunen, starkglänzenden Farbton; aber an gleichen Kristallen sind zuweilen offenbar ältere Spaltungsflächen zu erkennen, die bei makroskopischer Betrachtung im reflektierten Licht vollkommen blau erscheinen. Da es uns interessant schien, diesen blauen Beschlag näher zu studieren, wurde die vorliegende Arbeit zu dem Zweck unternommen, um Angaben über das Wesen und die Art der Verwachsung dieses Belages in bezug auf den Trägerkristall, nämlich die Zinkblende, zu machen und die Dicke dieser Schicht zu bestimmen.

### 2. Goniometrische Ergebnisse.

Die Zinkblendekristalle ergaben im allgemeinen gute Reflexe. Von den Flächen erwiesen sich als vorhanden wenigstens ein Tetraeder, das Rhombendodekaeder, das Triakistetraeder {311} bzw. {311} und der Würfel. Wir verzichten auf die Winkelangaben, da sie prinzipiell nichts Besonderes bringen, möchten aber darauf hinweisen, daß unter den Flächennormalenwinkeln Abweichungen bis zu  $22'$  von den theoretischen Werten gefunden wurden, die wohl auf Rechnung des Fremdbeschlages zu setzen sind. Die Flächen {110} und {311} erweisen sich bei manchen Kristallen nahezu im Gleichgewicht, wodurch die Tetraederfläche einem regelmäßigen Sechseck nahe-



kommt. Ganz untergeordnet sind die Flächen  $\{110\}$  und zuweilen fehlen sie, so daß der mehr trigonale Charakter der  $\{111\}$ -Flächen — als der weitaus häufigste Fall — betont wird. Wegen des blauen Fremdbeschlages war eine Anätzung der Tetraederflächen zwecks Erkennung der positiven bzw. negativen Form nicht durchführbar. Auch war eine makroskopische Unterscheidung der beiden Tetraeder in Hinsicht auf die Güte der Reflexe eben wegen dieses Beschlages nicht möglich. Wir haben der Einfachheit halber die positive Form zur Zeichnung vorgezogen, obwohl die negativen Formen an Größe der Ausbildung wie Häufigkeit im allgemeinen vorwiegen, und auch deshalb, weil die Art der Aufstellung für unsere Untersuchungen ohne Bedeutung ist.

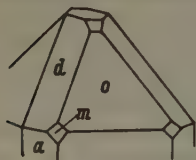


Fig. 1. Zinkblende von

Băița (Satu Mare).

$a = \{100\}$ ,  $d = \{110\}$ ,

$o = \{111\}$ ,  $m = \{311\}$ .

### 3. Chalkographische Untersuchungen.

Unter dem Erzmikroskop erwies sich der Fremdbeschlag als Covellin; wir kommen sogleich bei der Besprechung der unbehandelten Zinkblendekristalle darauf zurück.

Anschliffe von Zinkblendekristallen, die wegen ihrer Kleinheit in Siegellack eingebettet wurden, ergaben außer den üblichen Kupferkiesentmischungen keine Besonderheiten. Diese  $\text{CuFeS}_2$ -Entmischungen sind teilweise äußerst regelmäßig in Tröpfchen über die ganze Schlieffläche verteilt, teilweise auch örtlich besonders stark in Gruppen oder auf gekrümmten Bahnen angehäuft. An den Kristallgrenzen war keine Spur einer Covellinschicht auch nur angedeutet. Entweder wurde die Covellinschicht beim Schleifen wegen der geringen Härte ( $H = 4\frac{1}{2}-2$ ) in bezug auf die Zinkblende ( $H = 3-4$ ) fortgerissen, oder bereits während der Einbettung in Siegellack weitgehend zerstört. Eine dritte Möglichkeit, die die wahrscheinlichere ist, läßt für die Covellinschicht nur eine außerordentliche geringe Dicke zu, so daß eine Erklärung für das Fehlen einer deutlich sichtbaren  $\text{CuS}$ -

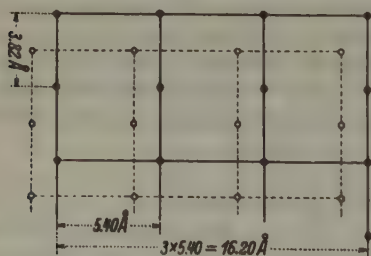


Fig. 2.

Fig. 2. Netzebene parallel  $\{110\}$  des  $\text{ZnS}$ -Gitters. Volle Kreise  $\text{Zn}$ , leere Kreise  $\text{S}$ . Das  $\text{S}$ -Netz scheint gegen das  $\text{Zn}$ -Netz um  $\frac{1}{4}$  längs der Diagonale der Einheitszelle verschoben. Abstand der  $\text{Zn-S}$ -Schwerpunkte 2,34 und 4,48 Å.

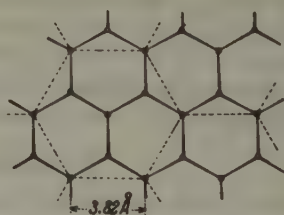


Fig. 3.

Fig. 3. Netzebene der  $\text{Zn}$ -Schwerpunkte einer Tetraederfläche von Zinkblende. (Über die Lage der  $\text{S}$ -Atome siehe Text.) Volle Kreise  $\text{Zn}$ , leere Kreise  $\text{S}$ .

Schicht in Verbindung mit den obigen Argumenten hinreichend motiviert scheint.

Interessant ist das Verhalten der unbehandelten Zinkblende-kristalle. Alle Flächen mit Ausnahme des Tetraeders zeigen deutlich die charakteristischen Reflexfarben für Covellin. Auf den Hexaeder- und Triakistetraederflächen sind keine einheitlichen Farbtönungen wahrnehmbar; Bereiche von verschieden blauer Reflexfarbe liegen ohne irgendeine regelmäßige Begrenzung nebeneinander. Überdies ergibt auch der Reflexionspleochroismus für diese Flächen keine Spur einer deutbaren orientierten Verwachsung der Covellinschicht auf dem Trägerkristall. Der größte Betrag des Reflexionspleochroismus ist auf den {110}-Flächen festzustellen, und zwar liegen die Grenzwerte in Richtung der beiden Diagonalen der für sich betrachteten Rhombendodekaederfläche. Hier ist offenbar eine orientierte Verwachsung vorhanden, wenn auch vermerkt werden muß, daß stellenweise Partien angetroffen werden, die eine solche Orientierung nicht erkennen lassen.

Ganz merkwürdig ist das Verhalten der Tetraederfläche im reflektierten Licht. Da kein Reflexpleochroismus wahrgenommen wurde, konnte vermutet werden, daß hier Covellin und Zinkblende derart verwachsen sind, daß die Basis (0001) von Covellin der Tetraederfläche von Zinkblende aufliegt. Aber diese Kristallfläche, die bei makroskopischer Betrachtung durchaus einheitlich blaugefärbt scheint, zeigt nicht die tiefblaue Farbe basaler Schnitte von Covellin, aber auch nicht das Hellgrau von Zinkblendeanschliffen, sondern eher eine Mischfarbe, wobei das Reflexionsvermögen deutlich vermindert scheint. Wahrscheinlich ist hier die Covellinschicht außerordentlich dünn, dünner als auf den übrigen Flächen der Zinkblende, so daß praktisch nur die Reflexfarbe des Trägerkristalls zur Geltung kommt.

#### 4. Strukturtheoretische Erwägungen.

Betrachten wir die Gitterebene der Zn-Atome parallel einer Rhombendodekaederfläche von Zinkblende, so bilden die kleinsten Zellen Rechtecke mit den Seitenlängen 5,40 und 7,64 Å; hierbei entspricht die kleinere Seite der Gitterkonstanten  $a_w$  und die größere dem Wert  $a_w/\sqrt{2}$ <sup>1)</sup>. Die  $a_w/\sqrt{2}$ -Strecken werden durch die flächenzentrierenden Zn-Atome des Zinkblende-gitters halbiert.

Die Zn-Schwerpunkte für sich betrachtet bilden demnach ein ebenes, rechtwinkliges Netz mit den Dimensionen 3,82 und 5,40 Å. Der dreifach genommene Betrag in Richtung der kristallographischen Achse führt zu einer erweiterten Zelle mit den Ausmaßen von 3,82 und 16,20 Å. Diese Zelle entspricht fast genau dem kleinsten Netzbereich parallel einer Prismenfläche von Covellin. Für Covellin sind folgende Werte für  $a$  und  $c$  bekannt geworden.

1) Braekken, H., Leerstellen im Kristallgitter eisenhaltiger Zinkblende. Norske Vidensk. Selskab. Forhandl. 7 (1934) 119—120. Nach den Untersuchungen des Verfassers hat die Gitterkonstante für verschiedene Zinkblenden von 0,25 bis 15,4% Fe-Gehalt stets den gleichen Wert, nämlich  $a_w = 5,403 \pm 0,005$  Å.

$a$ in ÅE	$c$ in ÅE
3,80 <sub>±8</sub>	16,43 <sup>1)</sup>
3,76	16,26 <sup>2)</sup>
3,75	16,2 <sup>3)</sup>

Demnach scheint eine orientierte Verwachsung der  $\{10\bar{1}0\}$ -Flächen von  $CuS$  und der  $\{110\}$ -Flächen von  $ZnS$  in gewissen Grenzen strukturell begründet. In gewissen Grenzen deshalb, weil wohl die Konstante  $a$  für  $CuS$  dem Wert 3,82 bei  $ZnS$  identisch gesetzt werden kann, aber die Konstante  $c$  nach Ansicht verschiedener Strukturforscher eher dem erstgenannten Wert von Roberts und Ksanda entsprechen soll. Wahrscheinlich ist auch hierin der Grund zu suchen, daß die orientierte Verwachsung von  $\{1010\}$ - $CuS$  auf  $\{110\}$ - $ZnS$  keine totale ist.

Betrachten wir ferner die Ebenenschar der  $Zn$ -Schwerpunkte des Zinkblendegitters parallel einer Tetraederfläche, so bilden diese ein hexagonales Netz mit der Seitenlänge von 3,82 Å. Die  $S$ -Atome, die in beigegebener Skizze mit eingezeichnet wurden, sind vertikal um den Betrag von 0,78 Å entweder alle über oder alle unter der Zeichenebene zu denken.

Diese  $\{111\}$ -Netzebene von Zinkblende ist in ihren strukturellen Ausmaßen vollkommen identisch mit der Basisnetzebene von Covellin. Daher ist auch hier die Verwachsung der  $CuS$ -Schicht auf  $ZnS$  weit vollkommener als auf dem Flächenkomplex von  $\{110\}$ . Auf Grund dieser Überlegungen geht hervor, daß auf den Rhombendodekaederflächen der Zinkblende der Reflexpleochroismus der orientiert angelagerten  $CuS$ -Schicht den größten Wert aufweisen muß, und ferner, daß auf den Tetraederflächen der Zinkblende in bezug auf den  $CuS$ -Belag ein solcher nicht vorhanden sein kann.

### 5. Die Entstehung der Covellinschicht.

Grundsätzlich können für die Entstehung der Covellinschicht zwei Möglichkeiten geltend gemacht werden. Entweder hat sich die  $CuS$ -Substanz von außen auf die Zinkblende niedergeschlagen, oder aber sie verdankt ihre Existenz der Zersetzung der Kupferkiesentmischungen des Trägerkristalls. Wir neigen zu der zweiten Annahme. Dazu einige Betrachtungen.

Hätte sich die  $CuS$ -Substanz von außen auf die Zinkblende niedergeschlagen, dann wäre es wohl für die oben besprochenen orientiert zueinander gelagerten Flächenkomplexe verständlich, nicht aber für die Hexaeder- und Triakistetraederflächen von  $ZnS$ . Überdies ist auf den begleitenden würflichen Pyritkristallen keine Spur eines Covellinbeschlages vorhanden. Da nun die Gitterkonstante von Zinkblende  $a_w = 5,403$  Å mit der von Pyrit<sup>4)</sup>,  $a_w = 5,404$  Å, vollkommen übereinstimmt, so wäre nicht einzusehen, warum die  $CuS$ -Auflagerung nur auf den Zinkblende- und nicht auch auf den Pyritkristallen erfolgt sein sollte.

1) Roberts, H. S., Ksanda, C. J., Amer. J. Sci. 17 (1929) 489—503.

2) Alsén, N., Geol. Förening. Stockholm Förhandl. 53 (1930) 111—120.

3) Oftedal, I., Z. Kristallogr. 83 (1932) 9—25.

(Sämtliche Strukturdaten sind den Strukturberichten entnommen.)

4) Etwa de Jong, W. F., Physica 7 (1927) 23—28.

Aus der Zinkblende, die ursprünglich neben *Zn* noch *Fe* und *Cu* ins Gitter eingebaut hatte, schieden sich bei sinkender Temperatur wie auch im Verlauf größerer Zeiträume der quasikubische und zinkblendegitter-ähnliche Kupferkies aus, dem seinerseits in der Nähe der Kristalloberfläche durch Zersetzung Covellin abgespalten wurde, der sich auf den Zinkblendeflächen teilweise orientiert anlagerte. Dabei bleibt die Frage offen, wo die aus dem Kupferkies abgespaltenen *Fe*- und *S*-Anteile geblieben sind.

### 6. Analysenergebnisse.

Für diese Zinkblende von Băița, Satu Mare (in der gleichen Erzgrube kommen noch andere Zinkblendensorten von dunklerer Färbung und ohne Covellinbeschlüge vor), für welche 0,3966 g Substanz zur chemischen Analyse verwandt wurden, sind folgende Werte der einzelnen Komponenten — in Gewichtsprozenten — gefunden worden:

<i>SiO</i> <sub>2</sub> . . . . .	0,30%
<i>S</i> . . . . .	33,51%
<i>Zn</i> . . . . .	58,21%
<i>Fe</i> . . . . .	6,98%
<i>Cu</i> . . . . .	0,87%
Summe	99,87%

*Cd* und *Mn* sind nicht vorhanden. *Pb*, *Sn* und *Ag* konnten wegen der geringen Materialmenge nicht nachgeprüft werden. Der *SiO*<sub>2</sub>-Gehalt entstammt anhaftenden Quarzkristallen, die in mikroskopischer Kleinheit die Zinkblendekristalle begleiten.

Durch Umrechnung ohne *SiO*<sub>2</sub> erhält man folgende Anteile in Gewichtsprozenten:

<i>S</i> . . . . .	33,66%
<i>Zn</i> . . . . .	58,46%
<i>Fe</i> . . . . .	7,01%
<i>Cu</i> . . . . .	0,87%
Summe	100,00%

Oder in sulfidischer Form:

<i>ZnS</i> . . . . .	87,14%
<i>FeS</i> . . . . .	11,04%
<i>CuS</i> . . . . .	1,32%
<i>S</i> . . . . .	0,50%
Summe	100,00%

Es ist sehr wahrscheinlich, daß ein geringer Prozentsatz Pyrit dem Analysenmaterial beigemischt war. Läßt man diese Deutung zu, so werden schließlich und endlich nach Fortlassung des *FeS*<sub>2</sub>-Anteils die sulfidischen Gewichtsanteile der kupferkies- und *Fe*-haltigen Zinkblende sowie ihres Covellinbeschlages bestimmt zu:

<i>ZnS</i> . . . . .	88,18%
<i>FeS</i> . . . . .	10,48%
<i>CuS</i> . . . . .	1,34%
Summe	100,00%



## 7. Spekulationen über die Schichtdicke von Covellin.

Man kann unter Benutzung der chemischen Maßzahlen leicht die Menge für Kupferkies in Prozenten angeben, die sich maximal bei der Entmischung im System  $ZnS-FeS-CuS$  gebildet haben kann. Unter der Annahme, daß  $Cu$  vollständig ins Kupferkiesmolekül eingegangen ist, haben wir folgende Anteile der beiden Komponenten  $ZnS$  und  $CuFeS_2$ , ausgedrückt in Volumenprozenten:

Substanz	Volumen-%
$(Zn, Fe)S$	97,51
$CuFeS_2$	2,49
Summe	100,00%

Der  $Fe$ -Gehalt der Zinkblende läßt sich für diesen Fall berechnen zu 9.25%. Aus diesen Volumenprozenten, deren Werte sich auch als Flächenprozentzahlen bei der Auswertung der Anschliffe in bezug auf die Anteile von  $ZnS$  und der  $CuFeS_2$ -Entmischungen benutzen lassen, geht ein Verhältnis hervor von

$$ZnS : CuFeS_2 = 39,2 : 1.$$

Wir legen diesem Wert nur rein rechnerische Bedeutung bei, möchten aber darauf hinweisen, daß wir bei einzelnen Anschliffen unter Benutzung des Auszählverfahrens Verhältnisse von etwa 10 : 1 gefunden haben, d. h. daß es größter Vorsicht bedarf in der Auswertung solcher Diagramme, die die Verhältniszahlen der Kupferkiesentmischungen in Zinkblende darlegen sollen.

Falls angenommen wird, daß alle  $Cu$ -Ionen nur an das Covellinmolekül gebunden sind und kein Kupferkies vorhanden ist, so erhalten wir folgende Tabelle für die Volumenprozente der Anteile  $ZnS$  und  $CuS$ :

Substanz	Volumen-%
$(Zn, Fe)S$	98,81
$CuS$	1,19
Summe	100,00%

Der  $Fe$ -Gehalt der Zinkblende beträgt für diesen Fall 10.48%. Aus dem Volumenprozentwert für  $CuS$  läßt sich leicht die maximale Dicke der Covellinschicht berechnen unter der Annahme, daß wir in erster Annäherung eine Halbkugel für den Zinkblendekristall wählen, auf dem sich die Covellinschicht in gleicher Stärke angelagert hat.

Bezeichnet  $r$  den Radius der gesamten Halbkugel,  $r_1$  den Radius des  $ZnS$ -Kerns, so folgt für die Differenz  $r_2 = r - r_1$  die Dicke der  $CuS$ -Schicht. Wir können folgende Proportion aufstellen:

$$\frac{2}{3}r^3\pi : 100 = (\frac{2}{3}r^3\pi - \frac{2}{3}r_1^3\pi) : 1,19,$$

und daraus

$$r_1^3 = r^3 \cdot 0,9881.$$

Für den zumeist beobachteten Fall, daß die Zinkblende einen Durchmesser von 2 mm hat, vereinfacht sich die Formel zu

$$r_1 = \sqrt[3]{0,9881} \text{ mm.}$$

Und daraus berechnet sich die maximale Schichtdicke des Covellinbeschla-  
ges zu

$$r_{2(\max)} = 1 - r_1 = 0.004 \text{ mm.}$$

Im Vergleich mit einem guten Dünnschliff von der Dicke von 0.02 mm liegt hier für die Covellinschicht ein äußerst geringer Betrag vor, der bei einem Verhältnis des Kupferkieses zum Covellin wie 10 : 1 bereits auf etwa 0.0004 mm heruntergeht. Wir glauben daher, die Covellinschichtdicke mit gutem Grund angeben zu können mit

$$d_{\text{CuS}} = 0,0004 \cdot 10^{\pm 1} \text{ mm.}$$

Wahrscheinlich entspricht die Dicke der Covellinschicht auf den Tetraederflächen der Zinkblende etwa diesem mittleren Betrag, auf den übrigen Flächen hingegen scheint sie merklich höher zu sein.

### Zusammenfassung.

„Blaue“ Zinkblendekristalle von Băița (Satu Mare) in Siebenbürgen werden auf die Natur ihres Beschla- ges untersucht, der als Covellinüberzug erzmikroskopisch festgestellt wird. Es wird eine orientierte Auflagerung — gestützt durch visuelle und strukturtheoretische Untersuchungen — gefunden, derart, daß auf den {110}-Flächen von ZnS Covellin mit einer Prismenfläche, und auf den {111}-Flächen von ZnS Covellin mit der Basis aufliegt.

Die chemischen Analysenwerte werden angegeben. Im Anschluß daran folgen theoretische Erwägungen über die Dicke der CuS-Schicht.

Cluj (Klausenburg), Ende Februar 1937.

Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.

Eingegangen: 1. März 1937.

## Bücherbesprechungen.

Richard Glocker, **Materialprüfung mit Röntgenstrahlen**. Zweite Auflage. Berlin, Julius Springer, 1936. 386 Seiten. Preis geb. RM. 35,—.

Die erste, vor neun Jahren erschienene Auflage dieses Buches ist in den Fachkreisen so bekannt geworden, daß diese anschauliche und fesselnde Darstellung aller wichtigen Methoden der Materialprüfung kaum noch einer besonderen Empfehlung bedarf. Trotz einer Umfangvermehrung von nur 40 Seiten sind viele neue Einzelheiten aufgenommen worden, bei unveränderter Einteilung im großen. Gekürzt wurde im ersten Drittel, das neben den Allgemeinheiten über Röntgenstrahlen die Grobstrukturuntersuchung und die spektralanalytische Untersuchung von Stoffen enthält; vermehrt wurden die Abschnitte über Feinstrukturuntersuchung, die nunmehr  $\frac{2}{3}$  des Ganzen ausmachen. Die modernen Verfahren wurden bevorzugt und durch vorzügliche Bilder illustriert, von denen ein großer Teil dem Röntgeninstitut des Verfassers entstammt oder dort im Gebrauch befindliche Apparate darstellt. So ist das Buch aus dem lebendigen Schaffen heraus geschrieben und auch

für denjenigen gemeint, der in oder vor solcher Arbeit steht. Da die Materialprüfung in der geschickten Anwendung weniger, an sich leicht verständlicher Grundsätze besteht, ist nur für wenige und einfache theoretische Abschnitte ein Anlaß gegeben. (Die Kapitel »Kristallographische Grundlagen I und II« wird man sich an einigen Stellen weniger mißverständlich gefaßt wünschen.) Der Kristallforscher wird aus der Glockerschen Darstellung manche Hilfe bei Röntgenarbeiten und manche Anregung entnehmen können, die Materialprüfverfahren auch auf rein kristallographische Fragen anzuwenden.

Ewald.

**Kernphysik.** Herausgegeben von E. Bretscher. Berlin, Julius Springer, 1936. 141 Seiten. Preis brosch. RM. 12,—.

Diese Sammlung von Vorträgen, die gelegentlich einer Kernphysikwoche am physikalischen Institut der T. H. Zürich im Juli 1936 gehalten wurden, enthält Beiträge von amerikanischen, deutschen, englischen, französischen, holländischen und italienischen Forschern über Kernaufbau und -zertrümmerung, Energie- und Massenterme der Kerne; ferner über Koinzidenzmessungen bei Comptoneffekt, schließlich über Effekte der Höhenstrahlung. In einer geschickt geschriebenen Einleitung von etwa 10 Seiten stellt der Herausgeber die stark spezialistischen Einzelmitteilungen in einen allgemeinen Zusammenhang.

Hervorgehoben zu werden verdient in dieser Zs. der Beitrag von H. v. Halban und P. Preiswerk (Paris) über Neutronenbeugung, der über ihre Ergebnisse bei der Beugung langsamer (»thermischer«) Neutronen an einem polykristallinen Eisenzyylinder berichtet. Obwohl ihre Nachweismethode und ihre Ergebnisse weniger überzeugend sind, als die etwas später bekannt gewordenen von Mitchell und Powers <sup>1)</sup>, so gebührt ihnen unzweifelhaft die Priorität für die Entdeckung der Neutroneninterferenzen in Kristallen.

1) Physic. Rev. 50 (1936) 487.

Ewald.

## Eingegangene Bücher.

F. Halla und H. Mark, **Leitfaden für die röntgenographische Untersuchung von Kristallen.** J. A. Barth, Leipzig 1937. XV, 354 S. Mit 164 Abb. im Text. Kart. RM. 28.—, geb. RM. 30.—.

E. Buchwald, **Einführung in die Kristalloptik.** Dritte neubearbeitete Auflage (= Sammlung Götschen Nr. 649). W. de Gruyter & Co, Berlin 1937. 134 S. Mit 116 Figuren. Geb. RM. 1.62.

G. Schmaltz, **Technische Oberflächenkunde.** Feingestalt und Eigenschaften von Grenzflächen technischer Körper insbesondere der Maschinenteile. Julius Springer, Berlin 1936. XV, 286 S. Mit 395 Abb. im Text und auf 32 Tafeln, 1 Stereoskopbild und 1 Ausschlagnagel. Brosch. RM. 43.50, geb. RM. 45.60.

A. Sigmund, **Die Minerale Niederösterreichs.** Zweite neubearbeitete Auflage. Franz Deuticke, Wien 1937. XI, 247 S. Mit 11 Figuren im Text. Brosch. RM. 8.—, geb. RM. 10.40.

## Strukturbericht:

## 8. Titelsammlung.

(16. Februar 1937 bis 15. April 1937.)

Bearbeitet von P. Niggli (Zürich) und W. Nowacki (Bern)

unter Mitwirkung von

J. D. Bernal (Cambridge), J. Garrido (Madrid), C. Gottfried (Berlin),  
T. Ito (Tôkyo), J. A. A. Ketelaar (Leiden), G. R. Levi (Pavia) und  
L. S. Ramsdell (Ann Arbor).

## I. Allgemeiner Teil.

☐ bedeutet Ausgabe in Buchform.

## 1. Allgemeine Strukturlehre und physikalisch-chemische Grundlagen.

☐ Ann. Rep. Progress Chemistry for 1936 (Vol. 23), Pr. 40 s. 6 d., postage 6 d extra. — U. a. Crystallography, by Mr. E. G. Cox. The chem. Soc., Burlington House, Picadilly, London W 1.O. M. Anscheles, Einige Bemerkungen zum Buche von B. Delaunay, N. Paduroff und A. Alexandroff: »Mathematische Grundlagen der Kristallstrukturanalyse«. Schr. d. naturw. Ges. Leningrad 65 (1936) 125—140 [russ.]. — *Kritische Bemerkungen*.O. M. Anscheles, The problem on the spacing of the planes in complex parallelepipedal systems. Mem. d. allruss. miner. Ges. 65 (1936), 47—54 [russ., mit engl. Zus.]. — *Theor. Abhandlung*.☐ W. Bruhns, Kristallographie. 3. Aufl. Neubearb. von P. Ramdohr, Berlin, Leipzig: de Gruyter. 1937. 409 S. kl. 8° = Sammlung Götschen 240. RM. 1.62.M. J. Buerger, The valences of iron in pyrite and marcasite. Amer. Mineralogist 22 (1937) 208. — *Vortragsreferat*.M. J. Buerger und M. C. Bloom, Crystal polymorphism. Z. Kristallogr. [A] 96 (1937) 182—200, 2 Fig. — *Allg. Überblick*.K. T. Compton, The electron: its intellectual and social significance. Nature, Suppl. 139 (1937) 229—240. — *Allg. Abh.*T. Derenzini, Sul fattore atomico del mercurio. Nuovo Cimento [N. S.] 13 (1937) 423—425, 1 Fig. — *Physik. Abh.*J. D. H. Donnay, The crystallographic series of Baumhauer and Ungemach, a theoretical consequence and factual confirmation of the law of Bravais. Amer. Mineralogist 22 (1937) 209—210. — *Vortragsreferat*.☐ E. Einecke, Das Gallium. Eine kritische Würdigung der Erkenntnisse mit experimentellen Beiträgen. 17 Abb., 155 S., 1937. Leipzig, Verlag von L. Voß.H. J. Emeléus and St. Miall, Molecular structure. Part III. J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55 (1936) 952—957, 3 Fig. — *Untersuchungen an Gasen und Dämpfen*.P. P. Ewald, The development of intensity interpretation in crystal X-ray diffraction. Current Science, special number on »Laue diagrams« Jan. 1937, 11—13. — *Theor. Abh.*J. E. Field and G. A. Lindsay, Index of refraction of cerussite for X-rays. Physic. Rev. 51 (1937) 165—169, 4 Fig. — *Physik. Abh.*A. Ganguli, Note on adsorption and abnormal properties of crystals. Z. Kristallogr. [A] 96 (1937) 225—227. — *Kurze Übersicht*.☐ C. Gottfried unter Mitwirkung von F. Schoßberger, Strukturbericht Band III, 1933—1935, Heft 3



und 4 [Ergänzungsband III der Z. Kristallogr. (A)]. Akademische Verlagsgesellschaft M.B.H., Leipzig. 1937. — *Referate*.

S. Goudsmit, Symmetry of symbols. *Nature*, London **139** (1937) 418. — *Symmetrie der Buchstaben*.

H. J. Gough and W. A. Wood, Strength of metals in the light of modern physics. *J. Roy. Aeron. Soc.* **40** (1936) 586–616 [zit. nach *Metals and Alloys* **8** (1937) MA 96]. — *Allg. Abh.*

□ F. Halla und H. Mark, Leitfaden für die röntgenographische Untersuchung von Kristallen. 164 Abb., 354 S., 1937. J. A. Barth, Leipzig. RM. 30 —

F. Hüttig, Die Zwischenzustände, welche bei chemischen Umwandlungen fester Stoffe durchschritten werden. *Forsch. Fortschr.* **18** (1937) 89–90. — *Allg. Abh.*

M. L. Huggins, Lattice energies, equilibrium distances, compressibilities and characteristic frequencies of alkali halide crystals. *J. chem. Physics* **5** (1937) 143–148. — *Theor. Abh.*

A. D. Hummel and O. F. Hume, A new method of determining the relative location of points within a body by X-ray photography. *Physic. Rev.* **51** (1937) 60. — *Vortragsreferat*.

Jubiläumstagung der Zürcher Physikalischen Gesellschaft zur Feier ihres 50jährigen Bestehens, Metallwirtsch. **16** (1937) 138–139. — *Referate über die Vorträge von P. Niggli, W. L. Bragg, P. Debye, A. Müller, M. Mark, A. Sommerfeld u. M. v. Laue*. — Auch *Nature*, London, **139** (1937) 255.

A. F. Kapustinsky, Chemical equilibria in inorganic systems. *Trans. All-Union Sci. Res. Inst. Econ. Mineralogy*, Nr. **109** (1936) 100 p., Moscow-Leningrad [russ.]. — *Beziehungen zur Gittertheorie, Kap. über Elektronenbeugung*.

I. Langmuir, Two-dimensional gases, liquids, and solids. *Science* **84** (1936)

379–383 [zit. nach BCA.<sup>1)</sup> I. Febr. 1937, 67].

□ C. H. Mac Gillavry, Röntgen-diffractie van veelling-kristallen; de kristalstructuur van eenige diamminen. Diss. Amsterdam 1937.

F. Machatschki, Bau und Eigenschaften kristallisierter Stoffe. Aus der Heimat **49** (1936) 224–233 [zit. nach N. J. Min. Ref. I (1937) 10]. — *Beziehung zu Spaltbarkeit*.

D. P. Mellor and F. M. Quodling, The optical properties and crystal structure of some compounds of the type  $R_2MX_4$ . *J. Proc. Roy. Soc. New South Wales* **70** (1936) 205–210. — *Übersicht*.

L. Mrazec, Le progrès de la science minéralogique dans les quarante dernières années. *Acad. Romaine, Ét. et recherches*. No. VII, Bucarest, 1936, 25 S. — *Allg. Überblick*.

T. Muto, The quantum theory of the electrical conductivity of alloys in the superlattice state. Part. II. *Sci. pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo* **31** (1937) 153–160, 2 Fig. — *Theor. Abhandlung*.

Th. Neugebauer, Über die Stabilität des Molekül- und Ionengitters bei den Halogenwasserstoffen und den Alkali-halogeniden. *Z. physik. Chem. [B]* **85** (1937) 129–138. — *Theor. Abhandlung*.

W. Nowacki, Cinquante ans de théorie générale de la structure des cristaux. *Ann. Guébbard-Séverine, Neuchâtel* **12** (1936) 120–139, 25 Fig. — *Allg. Übersicht*.

B. Y. Oke, Lattice-theory of alkaline earth carbonates. Part II: Elasticity-constants of aragonite. *Proc. Ind. Acad. Sci. [A]* **4** (1936) 514–524, 4 Fig. — Part III: Lattice-energy of the crystals of calcite and its thermochemical applications. *ib.* 525–530. — Part IV: Elasticity constants of calcite. *ib.* 667–674, 5 Fig. — *Theor. Abh.*

1) BCA. = British Chem. Abstracts.

G. Pólya, Über das Anwachsen der Isomerenzahlen in den homologen Reihen der organischen Chemie. Vierteljahrschrift Natf. Ges. Zürich **81** (1936) 243–258. — *Theor. Abh.*

K.-H. Riewe, Mathematisches zur Theorie des Kristallformfaktors. Z. Kristallogr. [A] **96** (1937) 85–86. — *Theor. Abhandlung.*

H. E. Seemann, Secondary radiation intensity as a function of certain geometrical variables. Physic. Rev. **51** (1937) 376. — *Vortragsreferat.*

H. Seifert, Über regelmäßige Verwachsungen und anormale Mischkristalle im System  $KClO_3$ – $KMnO_4$  und über ihre Bedeutung für die allgemeine Theorie solcher Verwachsungen. Z. Kristallogr. [A] **96** (1937) 111–149, 13 Fig. — *Beziehung: Struktur zur regelmäßigen Verwachsung.*

F. Seitz und R. P. Johnson, Modern theory of solids. I. J. appl. Physics **8** (1937) 84–97, 14 Fig. — *Allg. Abh.*

G. M. Sella, I legami interatomici nei reticoli metallici e nei composti intermetallici. Alluminio **5** (1936) 48–54 [zit. nach Metals and Alloys **8** (1937) MA 99]. — *Übersicht über moderne Theorien.*

F. L. E. Shibata, Die Strukturen von 100%igen anorganischen Säuren. J. Sci. Hiroshima Univ. [A] **7** (1937) 87–89. — *Allg. Abh.*

W. Shockley, Energy bands for the facecentered lattice. Physic. Rev. **51** (1937) 129–135, 4 Fig. — *Theor. Abhandlung.*

W. Shockley, A test of the cellular method of obtaining lattice functions. Physic. Rev. **51** (1937) 379. — *Vortragsreferat.*

J. L. Snoek, Kristalstructuur en magnetisme. Ingenieur **51** (1936) E 81–84 [zit. nach Philips' Techn. Rdsch. **2** (1937) 32]. — *Übersicht über Theorien des Ferromagnetismus.* — Ferromagnetische Materialien. ib. E 87–89. — *Spezielle Anwendungen.*

E. Sommerfeld, Die Axiome der Kristallographie in Verbindung mit denen der Atomchemie. Fortschr. Min. usw. **21** (1937) 105–106. — *Theor. Abh.*

F. H. Spedding, Further relationships between absorption spectra of rare earth solids and crystal structure. J. chem. Physics **5** (1937) 160. — *Physik. Abh.*

R. A. Stephen, and R. J. Barnes, The estimation of grain size in the region above  $10^{-3}$  cm. J. Inst. Metals **60** (1937) (Advance copy) 593–604, 4 Fig. — *Rückstrahlmethode; Anwendung auf Cu, Al und Fe; neue Methode.*

Ch. W. Stillwell, Krystalchemie. II. Die Strukturen binärer Verbindungen. Polarisation, Ionen- und Valenzbindungen. J. chem. Educat. **13** (1936) 469–477 [zit. nach CZ.<sup>1)</sup> **108** (1937) I. 793]. — *Allg. Abhandlung.*

Ch. W. Stillwell, Crystal chemistry. III. The structure of binary compounds. The  $AX$  compounds. J. chem. Education **13** (1936) 521–525 [zit. nach CA<sup>2)</sup> **81** (1937) 12]. — IV. The structure of binary compounds. The  $AX_2$ ,  $A_2X_3$ ,  $AX_3$ ,  $AX_4$  compounds. ib. 566–575 [zit. nach CA. **31** (1937) 585]. — *Allg. Abhandlung.*

J. J. Trillat, Structure moléculaire et onctuosité des lubrifiants. Rev. gén. sci. **48** (1937) 95–107, 11 Fig. — *Allg. Überblick.*

A. E. H. Tutton, Twenty-fifth anniversary of Laue's diagrams. Nature, London **139** (1937) 517–519. — *Besprechung der Spezialnummer von »Current Science« (Bangalore, Indien) über Laue-Diagramme.*

J. Weigle et H. Mühsam, Réflexion simultanée de rayons X par deux plans dans un cristal. Helv. phys. Acta **10** (1937) 139–156, 7 Fig. — *Physik. Abh.*

1) CZ. = Chem. Zentralblatt.

2) CA. = Chem. Abstracts (U.S.A.).

## 2. Flüssigkeiten.

W. Danilow, W. Finkelstein und M. Lewaschewitsch, Röntgenographische Strukturbestimmung einiger Komplexionen in Elektrolytlösungen. *Physik. Z. Sowjetunion* 10 (1936) 223–230, 1 Fig. — *Photometerkurven von  $K_2HgJ_4$  und  $K_2ZnJ_4$ .*

W. Danilow und I. Radschenko, Die Struktur der flüssigen Metalle. *Physik. Z. Sowjetunion* 10 (1936) 260. — *Aufnahmen an Bi, Sn und Pb. (Ähnlichkeit mit Hg).*

H. Falkenhagen, Bemerkungen zur Arbeit von R. S. Krishnan »X-ray diffraction and electrolytic dissociation I«. *Naturwiss.* 25 (1937) 189. — *Replik.*

W. H. Keesom and K. W. Taconis, Debye-Scherrer exposure of liquid helium. *Physica* 4 (1937) 256. — *Berichtigung.*

R. S. Krishnan, X-ray diffraction and electrolytic dissociation. *Proc. Indian Acad. Sci. [A]* 4 (1936) 664 [zit. nach *Naturwiss.* 25 (1937) 189].

E. P. Miller and K. Lark-Horovitz, The structure of molten salts. *Physic. Rev.* 51 (1937) 64. — *Vortragsreferat; radiale Verteilung bei KCl, LiCl.*

J. T. Randall, The structure of liquid hydrogen peroxide. *Proc. Roy. Soc. London [A]* 159 (1937) 83–92, 6 Fig. — *Debye-Menke Fourieranalyse.*

F. L. E. Shibata, Die Strukturen von 100%igen anorganischen Säuren. *J. Sci. Hiroshima Univ. [A]* 7 (1937) 87–89. — *Allg. Abb.*

F. L. E. Shibata and F. Murata, Die molekulare Struktur der Schwefelsäure. *J. Sci. Hiroshima Univ. [A]* 7 (1937) 91–102, 3 Fig. — *Formulierung der 100% Säureinheit als  $S(OH)_2$ .*

## 3. Apparate und Methodik.

F. Bakhmetiev, The camera for the determination of the identity period in X-ray structure analysis. *Techn. Phy-*

*sics USSR* 1 (1935) 370–375 [zit. nach RB.<sup>1)</sup> 8 (1937) H. 2]. — *Apparatbeschreibung.*

M. J. Buerger, The Weissenberg treatment of crystals belonging to the oblique systems. *Amer. Mineralogist* 22 (1937) 210–211. — *Methodisches [Vortragsreferat].*

M. J. Buerger, An apparatus for the precision determination of single crystal lattice constants. *Amer. Mineralogist* 22 (1937) 218. — *Vortragsreferat.*

V. Danilov, The focussing of cathode rays in an ionic X-ray tube. *Techn. Physics USSR* 2 (1935) 444–448 [zit. nach RB. 8 (1937) H. 2]. — *Apparatbeschreibung.*

A. Goetz, Recording apparatus for the measurement of integrated intensities of X-ray reflections. *Physic. Rev.* 54 (1937) 142. — *Vortragsreferat.*

C. D. Moriarty, Ein praktisches Spiegelstereoskop für Röntgenuntersuchungen. *Gen. electr. Rev.* 39 (1936) 523–525 [zit. nach CZ. 108 (1937) I. 2015]. — *Apparatbeschreibung.*

W. W. Netschwolodow, Aus der Arbeit des Röntgenlaboratoriums der Fabrik Iljitsch. *Betriebs-Lab.* 5 (1936) 490–492 [russ.; zit. nach CZ. 108 (1937) I. 951]. — *Apparatbeschreibung.*

E. Sauter, Beiträge zur Röntgenographie und Morphologie der Cellulose. I. Ermittlung des Makromolgitters der nativen Cellulose nach neuen Röntgen-Strukturbestimmungsmethoden. 151. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen. *Z. physik. Chem. [B]* 35 (1937) 83–116, 23 Fig. — *Gitterkonstanten und neues Elementarzellenmodell; Apparatbeschreibung.* — II. Die kristalline und ultrakristalline Fibrillarstruktur der Cellulose. 152. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen. ib. 117–128, 6 Fig. — *Nachweis von ultrakristallin-fibrillären Gitteraufsplitterungen.*

1) RB. = Röntgentechn. Berichte.



L. S. Taylor and G. Singer, Note on the guarded-field X-ray ionization chamber. *Bur. Stand. J. Res.* **16** (1936) 165—169, 2 Fig. — *Apparatbeschreibung*.

S. H. Yü, Theory and design of the cam of an oscillating crystal X-ray spectrophotograph. *Z. Kristallogr.* [A] **96** (1937) 1—6, 2 Fig. — *Instrumentenbeschreibung*.

#### 4. Elektronenbeugung.

W. G. Burgers, Optische demonstratie van eenige verschijnselen, welke optreden bij de verstrooiing van Röntgen en elektronenstralen door kristallen. *Nederl. Tijdschr. Natuurk.* **4** (1937) 1. — *Vortrag*.

H. E. Farnsworth, Investigation of certain effects accompanying the diffraction of low speed electrons. *Physic. Rev.* **49** (1936) 598—605, 5 Fig. — *Untersuchungen an Ag*.

H. E. Farnsworth, Penetration of low speed diffracted electrons. *Physic. Rev.* [2] **49** (1936) 605—609, 3 Fig. — *Untersuchungen an Cu, Ag, Au*.

G. I. Finch, The nature of polish. *Trans. Faraday Soc.* **33** (1937) 425—430, 2 Fig. — *Aufnahmen an polierter Endfläche eines Zeiß-Nicol-Prismas und an frischer Spaltfläche von Calcit*.

L. H. Germer, Electron diffraction analysis. *Bell Lab. Record* **14** (1936) 210—215, 17 Fig. — *Elementare Beschreibung*.

J. W. Harding, The dynamical theory of electron diffraction and its

application to some surface problems. *Phil. Mag.* [7] **23** (1937) 271—294, 6 Fig. — *Theor. Abh.*

A. F. Kapustinsky, Chemical equilibria in inorganic systems. *Trans. All-Union Sci. Res. Inst. Econ. Mineralogy*, Nr. **109** (1936) 100 p., Moscow-Leningrad [russ.]. — *Beziehungen zur Gittertheorie, Kap. über Elektronenbeugung*.

V. A. Kolpinsky, »Extra« spots in electron diffraction patterns. *Physik. Z. Sowjetunion* **10** (1936) 563—564, 2 Fig. — *Bemerkungen zur Arbeit von L. Brück*. *Nature, London* **137** (1936) 1078.

G. Natta, Die Elektronenstrahlinterferenzen in Anwendung auf die Untersuchung der Krystallstruktur, insbesondere von Kolloiden. *Congr. int. Quim. pura apl.* **9. II** (1934) 177—190 [zit. nach CZ. **108** (1937) I. 792]. — *Übersicht*.

R. Piontelli, Le applicazioni metallografiche dei raggi elettronici e le loro basi fisiche. II. Interferenze dei raggi elettronici. *Metallurgia Ital.* **28** (1936) 304—315 [zit. nach *Metals and Alloys* **8** (1937) MA 35]. — *Allg. Überblick*.

N. A. Schischakow, Untersuchungen der Struktur von Substanzen nach der Methode der Elektroneninterferenz. *Natur* [russ.: *Priroda*] **25** (1936) 24—36 [zit. nach CZ. **108** (1937) I. 792]. — *Übersicht*.

K. H. Storks and L. H. Germer, A study of long chain organic compounds by electron diffraction. *J. chem. Physic.* **5** (1937) 131—134, 3 Fig. — *Untersuchung von Fetten*.

## II. Spezieller Teil.

### 1. Elemente, Legierungen.

N. W. Agejew, Über die Natur der intermetallischen Phasen von veränderlicher Zusammensetzung. *Ann. Secteur Analyse physic.-chem.* **8** (1936) 175—200 [russ.] [zit. nach CZ. **108** (1937) I. 1377—1378]. — *Allg. Überblick*.

A. G. H. Andersen and E. R. Jette, X-ray methods for ternary systems. *Trans. Amer. Soc. Metals* **24** (1936) 519—540.

H. V. Anderson and G. L. Kehl, An X-ray study of preferred orientation in rolled copper. *Metals Alloys* **8** (1937) 73—76, 6 Fig. — *Rückstrahlaufnahmen*.



Ch. S. Barrett, Distortion of grains. Metals and Alloys 8 (1937) 13–24, 12 Fig. — *Röntg. Methodik*.

J. M. Bijvoet, Chemische samenstelling en kristallstructuur, inzonderheid bij intermetallische verbindingen. Chem. Weekblad 34 (1937) 95, 18 Fig. — *Allg. Übersicht über die Metallverbindungen*.

W. Boas, Röntgenographische Untersuchung der Gitterstörungen in deformiertem Gold. Z. Kristallogr. [A] 96 (1937) 214–224. — *Intensitätsmessungen an Interferenzen von durch Teilen verformtem und geglähtem Goldpulver*.

A. J. Bradley, The crystal structures of  $Cr_2Al$  and  $Cr_2Al_3$ . Z. Kristallogr. [A] 96 (1937) 20–37, 10 Fig. — *Vollständige Strukturbestimmung*.

A. J. Bradley and A. Taylor, An X-ray analysis of the nickel-aluminium system. Proc. Roy. Soc. London [A] 159 (1937) 56–72, 6 Fig. — 16 *Debyeaufnahmen*.

W. L. Bragg, The theory of alloy structure. J. Roy. Aeronaut. Soc. 39 (1935) 409–413 [zit. nach Metals and Alloys 8 (1937) MA 33]. — *Allg. Überblick*.

E. H. Bucknall, The boundaries of metal crystals. A critical review. Metal Ind. (London) 49 (1936) 314–316, 369–373, 396–399 [zit. nach CA. 31 (1937) 12].

W. G. Burgers, Praktische Anwendungen der röntgenographischen Materialuntersuchung IX. Philips' Techn. Rdsch. 2 (1937) 29–31, 2 Fig. — *Aufnahmen an gezogenem Wolframdraht bei Erhitzung auf verschiedene Temperaturen; Nickeldraht*.

W. Danilow und I. Radtschenko, Streuung von Röntgenstrahlen in flüssigen Metallegierungen. Physik. Z. Sowjetunion 10 (1936) 261. — *Untersuchung der Legierungen Bi–Sn, Bi–Cd, Sn–Pb, Sn–Zn, Bi–Pb*.

P. Debye, Die Untersuchung der freien Elektronen in Metallen mit Hilfe von Röntgenstrahlen. Physik. Z. 38

(1937) 161–164, 1 Fig. — *Theor. Abhandlung*.

T. Derenzini, Sul fattore atomico del mercurio. Nuovo Cimento [N.S.] 13 (1937) 423–425, 1 Fig. — *Physik. Abh.*

S. Dobinski, The structure of polished metal surfaces. Philos. Mag. [7] 23 (1937) 397–408. — *Allg. Abhandlung*.

□ E. Einecke, Das Gallium. Eine kritische Würdigung der Erkenntnisse mit experimentellen Beiträgen. 17 Abb., 155 S., 1937. Leipzig, Verlag von L. Voß.

H. E. Farnsworth, Investigation of certain effects accompanying the diffraction of low speed electrons. Physic. Rev. 49 (1936) 598–605, 5 Fig. — *Untersuchungen an Ag*.

H. E. Farnsworth, Penetration of low speed diffracted electrons. Physic. Rev. [2] 49 (1936) 605–609, 3 Fig. — *Untersuchungen an Cu, Ag, Au*.

R. Forrer, La loi des points de fusion et la liaison réticulaire. Thèse Univ. Strasbourg. 1935. Masson et Cie. Ed., Paris. — *Phys. Abhandlung*.

H. Gierock, Dickenmessungen an dünnen Silberschichten durch Interferenzen von Röntgenstrahlen und ultraviolettem Licht, zur Bestimmung des Phasensprunges bei der Reflexion des ultravioletten Lichtes an den Schichten. Diss. Univ. Hamburg 1936, 22 S. [zit. nach RB. 8 (1937) H. 2].

J. P. Gill, High speed steel, carbide segregate, and grain size. Trans. Amer. Soc. Metals 24 (1936) 735–782. — *Debye-Scherrerdiagramme von Segregationen*.

A. Goetz and R. B. Jacobs, Intensities of X-ray reflections from Bi crystals between 25° and 530° Abs. Physic. Rev. 51 (1937) 147. — *Vortragsreferat*.

G. Goetz and R. B. Jacobs, Intensities of X-ray reflections from bismuth crystals between 25° and 530° Abs. Physic. Rev. 51 (1937) 151–159, 4 Fig. — *Bestätigung der Debye-Waller'schen Formel*.

□ S. Goldsztaub, Quelques idées actuelles sur la structure des métaux et des alliages. Coll. Actual. sci. et industr. No. 422. Paris: Hermann et Cie (40 S.) 10 fr. [zit. nach CZ. 108 (1937) I. 1273].

P. Gombas, Zur Theorie der metallischen Bindung. IV. Z. Physik 104 (1937) 592–603. — *Theor. Abh.*

N. P. Goss, Hot working, cold working, and recrystallization structure. Trans. Amer. Soc. Metals 24 (1936) 967–1036, 28 Fig.

E. S. Greiner and E. R. Jette, X-ray study on the constitution of iron-silicon alloys containing from 14 to 33,4 per cent silicon. Metals Technol. 1936, Amer. Inst. Mining Metallurg. Eng. Techn. Publ. No. 744, 9 p. [zit. nach Metals and Alloys 8 (1937) MA 401].

L. Guillet fils, Tendances nouvelles dans l'étude des propriétés mécaniques des métaux et alliages. Nature, Paris 1937, 201–207, 7 Fig. — *Beziehung zu Kristallstruktur.*

M. A. Gurevich, Irradiation of metals and metal parts by means of secondary X-rays. J. Techn. Phys. USSR. 5 (1935) 884–887 [zit. nach CA. 31 (1937) 76]. — Remarks: A. P. Komar, ib. 888.

K. R. van Horn, Radiographie der Metalle, Grundlagen und Praxis. Metal Progr. 80 (1936) 45–51 [zit. nach CZ. 108 (1937) I. 998]. — *Übersicht.*

J. D. Howe and K. Lark-Horowitz, Electron diffraction patterns of sulphur and selenium molecules. Phys. Rev. 51 (1937) 380. — *Vortragsreferat.*

D. S. Hubbell, The formation of atacamite by the incorporation of copper powder in magnesium oxychloride compositions. J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 215–216, 1 Fig. — *Netzebenenperioden von Kupferchlorid, Kupferoxyd, Kupfer, Magnesiumoxyd, Magnesiumoxychlorid, Atacamit (nat.), Kupferoxychlorid.*

W. Iweronowa und G. Schdanow, Walztextur des  $\alpha$ -Messings. Techn. Phy-

sics USSR 1 (1934) 64–79 [zit. nach RB. 8 (1937) H. 1]. — *Röntg. Methodik.*

R. B. Jacobs and A. Goetz, The thermal expansion of the Bi lattice between 25° and 530° Abs. Physic. Rev. 51 (1937) 147. — *Vortragsreferat.*

R. B. Jacobs and A. Goetz, Thermal expansion of the Bi lattice between 25° and 530° Abs. Physic. Rev. 51 (1937) 159–164, 4 Fig. — *Physik. Abh.*

G. E. M. Jauncey and W. A. Bruce, The atomic vibrations of zinc crystals at liquid air temperature. Physic. Rev. 51 (1937) 60–61. — *Vortragsreferat.*

V. Kartschagin and V. Tolmat-shev, X-ray spectrum analysis of copper-zinc alloys. J. exp. theor. Phys. USSR. 5 (1935) 183–191 [zit. nach BCA. I. Jan. 1937, 23]. — *Absorptionsmessungen.*

W. Köster und A. Schneider, Der Zerfall von Gold-Nickel-Einkristallen. Z. Metallkd. 29 (1937) 103–104, 2 Fig. — *Zerfall beim Anlassen röntgenographisch verfolgt.*

S. T. Konobejevsky, De la construction théorique du diagramme d'état d'alliages de métaux. Bull. Acad. Sci. USSR., Cl. sci. math. nat. (1936) 255–270, 10 Fig. [russ., mit franz. Zus.]. — *Systemsuntersuchung.*

S. T. Konobejewski, Die Anwendung der Quantentheorie der Metalle auf das Phasengleichgewicht in Legierungen. Ann. Physik [5] 26 (1936) 97–115, 11 Fig. — *Systemsuntersuchung.*

S. Konobejewski und W. Tarasowa, Zur Frage nach dem Zustandsdiagramm von Cu–Zn bei tiefen Temperaturen. Physik. Z. Sowjetunion 10 (1936) 427–428, 2 Fig. — *Pulveraufnahmen einer Probe mit 39,02% Zn bei verschiedenen Temperaturen gegläht.*

G. F. Kosolapov and A. K. Trapeznikov, X-ray studies of the structure of the  $\beta$ -phases of silver-cadmium at high temperature. J. Techn. Phys. USSR. 6

(1936) 4134–4134 [zit. nach CA. 31 (1937) 81]. — *Gitterkonstanten der  $\beta$ -Phase.*

W. Kossel, Vollständiges Reflexsystem eines Krystallgitters und Messung von Röntgenwellenlängen. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl., Fachgr. II, N. F. 1 (1935) Nr. 22, 229–230, 2 Fig. — *Interferenzen aus Gitterquellen an Cu.*

G. Kurdjumow und T. Stelletzky, Umwandlungen in den Cu–Al-Eutektoid-Legierungen. I. Die Zwischenzustände in den übereutektoidischen Legierungen. Techn. Physics USSR. 2 (1935) 3–16 [zit. nach RB. 8 (1937) H. 1].

K. Lark-Horovitz and E. P. Miller, The structure of glassy selenium. Phys. Rev. 61 (1937) 380. — *Vortragsreferat; Abstände.*

G. Masing, Reaktionen im festen Zustand. 5. Reaktionen in festen Metallen. Angew. Chem. 49 (1936) 907–915, 14 Fig. — *Allg. Abh.*

K. H. Meyer, J. F. Sievers, Kautschuk-elastische Eigenschaften bei Selen. Naturwiss. 25 (1937) 171. — *Beziehung Elastizität–Kettenstruktur.*

S. Miyake, A study of oxide films on metal surface with cathode ray diffraction. II. Fe, Cr, Ni and their alloys. Sci. pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo 31 (1937) 161–173, 6 Fig. — *Abstände.*

R. D. Miller and E. S. Forster, jr., Anisotropy in the atomic vibrations of zinc crystals III. The (0002) and (10 $\bar{1}$ 0) reflections of  $MoK_{\alpha}$  X-rays from powdered zinc. Physic. Rev. [2] 50 (1936) 417–418, 1 Fig. — *F. Werte.*

N. F. Mott, Bindungskräfte in Metallen. Sci. Progress 31 (1937) 414–424 [zit. nach CZ. 108 (1937) I. 1893]. — *Theor. Abhandlung.*

T. Muto, The quantum theory of the electrical conductivity of alloys in the superlattice state. Part II. Sci. pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo 31 (1937) 153–160, 2 Fig. — *Theor. Abhandlung.*

G. Natta, Esame coi raggi di elettroni di metalli precipitati e di loro leghe. Gazz. chim. Ital. 67 (1937–XV) 10–22, 4 Fig. — *Gitterkonstanten von metallischen Niederschlägen (Au, Pt, Pd) auf weniger edle Metalle.*

G. Natta, Un nuovo tipo di soluzioni solide tra metalli. Gazz. chim. Ital. 67 (1937–XV) 32–38, 4 Fig. — *Gitterkonstanten von metallischen Niederschlägen (Ag) auf weniger edle Metalle.*

G. Natta e A. Giuriani, Esame coi raggi di elettroni delle soluzioni solide Cu–Pt ottenute per precipitazione. Gazz. chim. Ital. 67 (1937–XV) 23–32, 6 Fig. — *Netzebenenperioden.*

G. Natta e L. Passerini, Sul dimorfismo del fosforo bianco. Rend. R. Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. fis. etc. [6a] 24 (1937–XV) 464–471. — *Gitterkonstante a.*

P. Nilakantan, The magnetic anisotropy of rhombic sulphur. Proc. Ind. Acad. Sci. [A] 4 (1936) 419–422. — *Neigung des Ringmoleküls gegen a- und c-Achse.*

L. Palatnik, A study of the system N-steel. Techn. Physics USSR. 2 (1935) 598–616 [zit. nach RB. 8 (1937) H. 1].

W. Papsdorf, Strukturuntersuchungen über Rauigkeit und Korngröße mittels Elektroneninterferenzen. Ann. Physik [N. F.] 28 (1937) 555–568, 19 Fig. — *Aufnahmen an Ag-Schicht auf Glimmer, Kollodium, Quarz und auf organischen Substanzen.*

C. B. Post, Preferred orientation and rolling characteristics of low carbon strip steels. Trans Amer. Soc. Metals 24 (1936) 679–700, 23 Fig. — *Faserdiagramme.*

M. A. Rollier, Preparazione di una sorgente di polonio puro adatta all'analisi strutturistica per diffrazione di raggi elettroni. Gazz. chim. Ital. 66 (1936–XV) 797–808, 5 Fig. — *Gitterkonstanten von Po.*

M. Satô, On the energy states of valency electrons in some metals. 4, 3. The stationary states of valency elec-



trons in Zn-crystal. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ., First ser., 25 (1936) 774—779, 3 Fig. — *Theor. Abh.*

W. Scharwächter, Streuung von Röntgenstrahlen an Leitungselektronen in Beryllium. Physik. Z. 38 (1937) 164—176, 10 Fig. — *Phys. Abhandlung.*

R. A. Stephen and R. J. Barnes, The estimation of grainsize in the region above  $10^{-3}$  cm. J. Inst. Metals 60 (1937) (Advance copy) 593—604, 4 Fig. — *Rückstrahlmethode; Anwendung auf Cu, Al und Fe; neue Methode.*

S. R. Swamy, The structure of thin metallic films. Proc. Ind. Acad. Sci. [A] 4 (1936) 656—660, 5 Fig. — *Aufnahmen mit Elektronenbeugung an Au und Ag in vacuo.*

N. Takatori, Paramagnetic susceptibility of colloidal powder of platinum. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ., First series 25 (1936) 489—503, 4 Fig. — *Debye-aufnahmen.*

J. Trillat et S. Oketani, Modifications et transformations de métaux, par chauffage dans le vide ou dans différents gaz. J. Physique Radium [7] 8 (1937) 59—66, 14 Fig. — *Elektronenbeugung.*

A. R. Ubbelohde, Some properties of the metallic state. I. Metallic hydrogen and its alloys. II. Metallic hydrogen and deuterium. Proc. Roy. Soc. London [A] 159 (1937) 295—313, 2 Fig. — *Theor. Abh.*

V. S. Veselovsky, Carbon, diamonds, graphites and coals, methodology of investigation. All-Union Sci. Res. Inst. Econ. Min. 176 p., 1936. Moscow-Leningrad. [russ.]. — *Röntg.Methoden eingehend verwertet.*

D. Wilm, Kristallstruktur und aktive Eigenschaften von Kohlenstoff. Diss. T.H. Berlin-Charlottenburg 1936. 4°. 47 S. — *Kristallgrößenbestimmung usw.*

H. Witte, Der Einfluß von Valenzelektronen auf die Bildung metallischer Strukturen (Hume-Rotherysche Regel). Fortschr. Min. usw. 21 (1937)

140. — *Anwendung auf die Bildung ternärer Mg-Legierungen.*

H. Witte, Der Gültigkeitsbereich der Hume-Rotheryschen Regel. Metallwirtsch. 16 (1937) 237—244, 4 Taf. — *Allg. Abhandlung.*

D. M. Zagorodskikh, X-ray analysis of crystal orientation in eutectic melts of zinc and cadmium. Tsvetnue Metallui No. 7. (1935) 114—120 [zit. nach Metals and Alloys 8 (1937) MA100]. — *Debye-aufnahmen von Zn, Cd und 83% Cd + 17% Zn.*

E. Zintl, A. Harder und W. Haucke, Legierungsphasen mit Fluoritstruktur. (22. Mitteilung über Metalle und Legierungen.) Z. physik. Chem. [B] 35 (1937) 354—362, 5 Fig. — *Gitterkonstanten von  $AuAl_2$ ,  $AuGa_2$ ,  $AuIn_2$ ,  $PtAl_2$ ,  $PtGa_2$  und  $PtIn_2$ .*

**2. Hydride. Boride. Karbide. Silizide. Nitride. Arsenide. Antimonide. Wismutide.**

M. Elander, G. Hägg, and A. Westgren, Crystal structure of  $Cu_3Sb$  and  $Fe_3As$ . Ark. Kemi, Min., Geol. 12 (1936) B No. 1, 6 pp. [zit. nach BCA. I, Jan. 1937, 17]. — *Vollst. Bestimmung.*

G. I. Finch and H. Wilman, The surface structure of silicon carbide. Trans. Faraday Soc. 33 (1937) 337—339, 4 Fig. — *Elektronenbeugung.*

G. L. Natanson, The microstructure of promoting and nonpromoting nitrides of iron. J. phys. Chem. USSR. 6 (1935) 1333—42 [zit. nach CA. 31 (1937) 27]. — *Teilchengrößenbestimmung.*

L. Pauling and L. O. Brockway, The adjacent change rule and the structure of methyl azide, methyl nitrate, and fluorine nitrate. J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 13—20, 4 Fig. — *Elektronenbeugung.*

**3. Oxyde. Hydroxyde.**

O. Baudisch, Zur Erkenntnis der Beziehung zwischen Raumstruktur und



biokatalytischen Eigenschaften allotroper Eisenoxyde. IV. Mitteil. Ber. Dtsch. chem. Ges. 70 (1937) 218–223. — *Beziehungen zur Struktur.*

E. S. Foster, Jr., G. E. M. Jauncey and W. A. Bruce, Dependence of diffuse scattering of X-rays from quartz upon the crystal orientation II. Physic. Rev. 51 (1937) 61. — *Vortragsreferat.*

R. Fricke und K. Meyring, Weiteres über aktive Zinkoxyde, sowie über die Stabilität von Zinkhydroxyden. 15. Mitteilung über Struktur, Wärmeinhalt und sonstige Eigenschaften aktiver Stoffe von R. Fricke und Mitarbeitern. Z. anorg. allg. Chem. 230 (1937) 366–374. — *Pulveraufnahmen.*

C. Frondel und G. E. Ashby, Oriented inclusions of magnetite and hematite in muscovite. Amer. Mineralogist 22 (1937) 104–124, 19 Fig. — *Beziehung zur Struktur.*

H. George et R. Lambert, Dissociation du zircon. C. R. Acad. Sci. Paris 204 (1937) 688–689, 3 Fig. — *Debyeaufnahmen von monoklinem, geschmolzenem und schnell abgekühltem und natürlichem Zirkon.*

H. Gerding und N. F. Moerman, Das Raman-Spektrum der eisartigen ( $\gamma$ -Form) und der niedrig schmelzenden asbestartigen Form ( $\beta$ -Form) des Schwefeltrioxyds. Z. physik. Chem. [B] 95 (1937) 216–222, 2 Fig. — *Beziehung zur  $\text{CrO}_3$ -Struktur.*

F. A. Harvey and R. E. Birch, Mullite development in super-duty fire-clay brick. J. Amer. Ceram. Soc. 19 (1936) 322–330. — *Debye-Scherrerdaten von Mullit, Cristobalit, Tridymit und Quarz.*

D. S. Hubbell, The formation of atacamite by the incorporation of copper powder in magnesium oxychloride compositions. J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 215–216, 1 Fig. — *Netzebenenperioden von Kupferchlorid, Kupferoxyd, Kupfer, Magnesiumoxyd, Magnesiumoxychlorid, Atacamit (nat.), Kupferoxychlorid.*

K. Iwasé and U. Nisioka, The equilibrium diagram of the system,  $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 - \text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$ . Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ., First series 25 (1936) 504–509, 6 Fig. — *Pulveraufnahmen von  $\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$ , 15%  $\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$ .*

A. Krause, St. Gawryck und L. Mizgajski, Ein röntgenographisch amorphes und ferromagnetisches Eisen (III)-hydroxyd definierter Zusammensetzung, welches nicht altert. Die Struktur alternder und nicht-alternder Eisen(III)-hydroxyde. (XXX. Mitteil.) Ber. Dtsch. chem. Ges. 70 (1937) 393–404, 2 Fig. — *Beziehungen zum  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Gitter.*

F. Machatschki, Über einen neuen anorganischen Faserstoff. Fortschr. Min. usw. 21 (1937) 73–74. — *Gitterkonstante von  $\text{V}_2\text{O}_5$ .*

S. E. Madigan and K. Lark-Horovitz, Crystallization of polymorphous substances from the vapor phase II. Physic. Rev. — *Vortragsreferat ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$  untersucht).*

W. O. Milligan and H. B. Weiser, The direct examination of sols by X-ray diffraction methods. J. physik. Chem. 40 (1936) 1095–1102, 5 Fig. — *Debye-Aufnahmen von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Sol und -Pulver,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Sol und -Pulver,  $\text{SnO}_2$ -Sol und -Pulver,  $\text{In}(\text{OH})_3$ -Sol und -Pulver,  $\beta\text{-FeOOH}$ -Sol und -Pulver,  $\text{TiO}_2$  (Rutil)-Sol und -Pulver,  $\text{Ag}$ -Sol und -Metall,  $\text{AgI}$ -Sol und -Pulver.*

G. Natta e R. Rigamonti, Struttura cristallina e simmetria molecolare dell'acqua ossigenata solida. Gazz. chim. Ital. 66 (1936) 762–772, 5 Fig. — *Gitterkonstanten, wahrscheinliche Raumgruppe, Symmetrie des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Moleküls.*

A. F. Rogers, The symmetry of ice. Amer. Mineralogist 22 (1937) 209. — *Kristallklasse.*

N. Seljakow, Einige Bemerkungen über  $\alpha$ - und  $\beta$ -Eis. C. R. [Doklady] Acad. Sci. USSR. 1936, II. 227 [zit. nach CZ.

108 (1937) I. 1097]. — *Gitterkonstanten, Lauesymmetrie.*

A. Smits, N. F. Moerman und J. C. Pathuis, Das Dipolmoment des Schwefeltrioxyds. Z. physik. Chem. [B] 35 (1937) 60–68. — *Ebene Konfiguration des einfachen Moleküls; Zusammenhang mit  $AB_3$ -Molekülen in Kristallen.*

E. Thilo und H. Schünemann, Chemische Untersuchungen von Silikaten. V. Über die Natur der Reaktionsprodukte des Pyrophyllits mit schmelzendem  $MgCl_2$  und  $CoCl_2$ . Z. anorg. allg. Chem. 230 (1937) 375–380. — *Debyeaufnahmen von Pyrophyllit,  $\sim + MgCl_2$  (erhitzt), Cordierit, Cristobalit und Mullit.*

#### 4. Sulfide. Sulfosalze. Selenide.

##### Telluride.

F. A. Bannister, The discovery of braggite. Z. Kristallogr. [A] 96 (1937) 201–202. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von Cooperit  $PtS$  und Braggit  $PdS$ .*

M. J. Buerger, The valences of iron in pyrite and marcasite. Amer. Mineralogist 22 (1937) 208. — *Vortragsreferat.*

N. W. Buerger, The unit cell and space group of sternbergite,  $AgFe_2S_3$ . Amer. Mineralogist 22 (1937) 216–217. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe [Vortragsreferat].*

T. F. Gaskell, The structure of braggite and palladium sulphide. Z. Kristallogr. [A] 96 (1937) 203–213, 12 Fig. — *Vollständige Strukturbestimmung.*

G. Goll und T. Bakos, Röntgenographische Untersuchung der krystallinen Struktur des Silbersulfids. Magyar Chem. Polyóirat 42 (1936) 110–116 [zit. nach CZ. 108 (1937) I. 1640]. — *Vollständige Strukturbestimmung von  $Ag_2S$ .*

S. E. Madigan und K. Lark-Horowitz, Crystallization of polymorphous substances from the vapor phase II. Physic. Rev. — *Vortragsreferat ( $ZnS$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$  untersucht).*

G. Tunell and C. J. Ksanda, The crystal structure of krennerite. Amer. Mineralogist 22 (1937) 207. — *Vollständige Bestimmung [Vortragsreferat].*

#### 5. Halogenide.

H. Braune und P. Pinnow, Die Molekularstruktur einiger anorganischer Fluoride nach Elektronenbeugungsversuchen. Z. physik. Chem. [B] 35 (1937) 239–255, 7 Fig. — *Atomkernabstände und Struktur von  $UF_6$ ,  $WF_6$ ,  $MoF_6$ ,  $SiF_4$ ,  $PF_5$ ,  $BF_3$ .*

C. Brosset, Crystal structure of alkali tungsten (III) chlorides. Ark. Kemi, Min., Geol., 12 (1936) A, No. 4, 8 pp. [zit. nach BCA. I. Jan. 1937, 17]. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe von  $R_3W_2Cl_9$  ( $R = NH_4$ , Rb, Cs, Tl), Diskussion der Anordnung.*

St. Goldsztaub, Structure cristalline de la laurionite. C. R. Acad. Sci. Paris 204 (1937) 702–703. — *Vollständige Bestimmung von  $PbOHCl$ .*

M. Guillot et G. Geneslay, Identification, par la méthode de Debye et Scherrer, de quelques constituants des patines de corrosion du cuivre. Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 4 (1937) 125–129. — *Röntg. Nachweis.*

S. Hill and A. H. Woodcock, The elastic scattering of slow electrons from organic molecules. Proc. Roy. Soc. London [A] 155 (1936) 331–344, 3 Fig. — *Messungen an  $CF_4$ ,  $CCl_4$  und  $CBr_4$ .*

D. S. Hubbell, The formation of atacamite by the incorporation of copper powder in magnesium oxychloride compositions. J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 215–216, 1 Fig. — *Netzebenenperioden von Kupferchlorid, Kupferoxyd, Kupfer, Magnesiumoxyd, Magnesiumoxychlorid, Atacamit (nat.), Kupferoxychlorid.*

M. L. Huggins, Lattice energies, equilibrium distances, compressibilities and characteristic frequencies of alkali halide crystals. J. chem. Physics 5 (1937) 143–148. — *Theor. Abh.*

J. A. A. Ketelaar und P. J. H. Willemss, Anomale Mischkristalle im System  $SrF_2$ — $LaF_3$ . Rec. trav. chim. Pays-Bas 56 (1937) 29—35, 2 Fig. — *Systemsuntersuchung; Gitterkonstanten.*

L. J. Klinkenberg, The crystal structure of  $NaOH \cdot BF_3$  and of the alkali fluoborates and  $TlBF_4$ . Rec. trav. chim. Pays-Bas 56 (1937) 36—40, 2 Fig. — *Gitterkonstanten von  $NaOH \cdot BF_3$ ,  $NaBF_4$ ,  $CsBF_4$  und  $TlBF_4$ ; Isomorphiebetrachtungen.*

L. J. Klinkenberg, Anorganische complexe verbindungen van boortri-fluoride. Chem. Weekblad 34 (1937) 23. — *Kristallchemische Übersicht.*

V. A. Kolpinsky, Electron diffraction patterns obtained from thin crystalline films. Physik. Z. Sowjetunion 10 (1936) 484—494, 16 Fig. — *Untersuchung eines NaCl-Filmes.*

E. P. Miller und K. Lark-Horowitz, The structure of molten salts. Physic. Rev. 51 (1937) 81. — *Vortragsreferat; radiale Verteilung bei KCl, LiCl.*

W. Minder, Zur Kenntnis der Alkali-ferrihexafluoride. Z. Kristallogr. [A] 96 (1937) 15—19. — *Gitterkonstanten von  $R_2^I FeF_6$  ( $R^I = Li, Na, K, Rb, Cs$ ).*

Th. Neugebauer, Über die Stabilität des Molekül- und Ionengitters bei den Halogenwasserstoffen und den Alkalihalogeniden. Z. physik. Chem. [B] 35 (1937) 129—138. — *Theor. Abhandlung.*

I. Nitta und K. Suenaga, On the crystal structure of thiophosphoryl bromide,  $PSBr_3$ . Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo 31 (1937) 124—124. — *Gitterkonstante, Raumgruppe, Atomlagen diskutiert.*

N. N. Padurov und L. G. Popov, X-ray investigation of tetrammine platinumous chloride. Mém. soc. russe minéral. 68 (1934) 513—515 (dtsh. Zus.) [zit. nach CA. 81 (1937) 303]. — *Gitterkonstanten von  $Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot aq$ .*

P. Spacu, Sur la substitution de l'eau par l'ammoniac et la pyridine dans les

complexes. Bull. Soc. chim. France. Mém. [5] 4 (1937) 307—311, 1 Fig. — *Debyeaufnahmen von  $[Cl_4Cd][Cu(NH_3)_4]$ ,  $[Cl_4Cd][Cu(H_2O)_4]$  und  $[Cl_4Cd][CuPy_4]$ .*

P. Spacu, Sur l'aquatisation et l'hydrolyse des chlorures chloro- et aquopentammines. Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 4 (1937) 130—132, 1 Fig. — *Debyeaufnahmen von  $[Co(NH_3)_4Cl]Cl_2$ ,  $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_2$ ,  $[Co(NH_3)_5OH]Cl_2$  und Produkte der Hydrolyse.*

## 6. Borate.

## 7. Karbonate.

J. E. Field und G. A. Lindsay, Index of refraction of cerussite for X-rays. Physic. Rev. 51 (1937) 165—169, 4 Fig. — *Physik. Abh.*

G. I. Finch, The nature of polish. Trans. Faraday Soc. 33 (1937) 425—430, 2 Fig. — *Aufnahmen an polierter Endfläche eines Zeiß-Nicol-Prismas und an frischer Spaltfläche von Calcit.*

M. Guillot et G. Geneslay, Identification, par la méthode de Debye et Scherrer, de quelques constituants des patines de corrosion du cuivre. Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 4 (1937) 125—129. — *Röntg. Nachweis.*

B. Y. Oke, Lattice-theory of alkaline earth carbonates. Part II: Elasticity-constants of aragonite. Proc. Ind. Acad. Sci. [A] 4 (1936) 514—524, 4 Fig. — Part III: Lattice-energy of the crystals of calcite and its thermochemical applications. ib. 525—530. — Part IV: Elasticity constants of calcite. ib. 667—674, 5 Fig. — *Theor. Abh.*

## 8. Nitrate.

W. Feitknecht, Über die Konstitution der festen basischen Salze zweiwertiger Metalle. III. Basische Kobaltnitrate. Helv. chim. Acta 20 (1937) 177—188, 3 Fig. — *Methode der Verteilung von Hydroxyd und Salz bei basischen Salzen mit Doppelschichtgitter aus Debye-Scherrer-Aufnahmen.*



Chr. Finbak und O. Hassel, Rotation von Anionenpolyedern in kubischen Kristallgittern. III. Die Nitrate. Z. physik. Chem. [B] 85 (1937) 24–28. — *Gitterkonstanten von  $TlNO_3$ ,  $RbNO_3$ ,  $NH_4NO_3$  und  $CsNO_3$ .*

L. Pauling and L. O. Brockway, The adjacent change rule and the structure of methyl azide, methyl nitrate, and fluorine nitrate. J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 13–20, 4 Fig. — *Elektronenbeugung.*

## 9. Phosphate.

P. Bonneman, Sur les tétramétophosphates. C. R. Acad. Sci. Paris 204 (1937) 865–867. — *Pulveraufnahmen verwertet.*

B. Goßner, Strukturelle Beziehungen zwischen Sulfaten und Phosphaten bzw. Arsenaten, im besonderen zwischen Gips und Pharmakolith. Fortschr. Min. usw. 21 (1937) 34–36. — *Gitterkonstanten von Pharmakolith.*

H. Menzel und E. von Sahr, Studien an Alkaliphosphaten und -Arsenaten II: Tertiäres Natriumphosphat. Z. Elektrochem. 43 (1937) 104–119, 18 Fig. — *Debyeaufnahmen von 12-Hydraten und anderen Lösungsbodenkörpern bei 20° C, 8- und 6-Hydraten, Halbhydraten und Anhydriden.*

H. Strunz, Titanit und Tilasit. Über die Verwandtschaft der Silikate mit den Phosphaten und Arsenaten. Z. Kristallogr. [A] 96 (1937) 7–14, 1 Fig. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von Tilasit; Vergleich mit Titanit.*

## 10. Arsenate. Antimonate. Wismutate.

B. Goßner, Strukturelle Beziehungen zwischen Sulfaten und Phosphaten bzw. Arsenaten, im besonderen zwischen Gips und Pharmakolith. Fortschr. Min. usw. 21 (1937) 34–36. — *Gitterkonstanten von Pharmakolith.*

G. Hägele, Röntgenographische Untersuchung des Bindheimits von Wait-

schach bei Hüttenberg, Kärnten. Zentralbl. Min. usw. [A] 1937, 45–50. — *Pulveraufnahmen; Atopitstruktur.*

G. Hägele und F. Machatschki, Synthese des Alumopharmakosiderits; Formel und Struktur des Pharmakosiderits. Fortschr. Min. usw. 21 (1937) 77–78. — *Gitterkonstanten, wahrscheinliche Raumgruppe von  $Al_2As_2O_{12}(OH)_6$  mit 8 oder 6  $H_2O$ .*

F. Machatschki und A. Moser, Synthese von kristallisiertem Aluminiumorthoarsenat. Fortschr. Min. usw. 21 (1937) 75–76. — *Röntgenographischer Identitätsnachweis von  $AlAsO_4$ .*

H. Menzel und E. von Sahr, Studien an Alkaliphosphaten und -Arsenaten II: Tertiäres Natriumphosphat. Z. Elektrochem. 43 (1937) 104–119, 18 Fig. — *Debyeaufnahmen von 12-Hydraten und anderen Lösungsbodenkörpern bei 20° C, 8- und 6-Hydraten, Halbhydraten und Anhydriden.*

H. Strunz, Titanit und Tilasit. Über die Verwandtschaft der Silikate mit den Phosphaten und Arsenaten. Z. Kristallogr. [A] 96 (1937) 7–14, 1 Fig. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von Tilasit; Vergleich mit Titanit.*

## 11. Chromate.

## 12. Molybdate. Wolframate.

O. Kraus, Neue Ergebnisse über strukturelle Beziehungen und Chemismus bei Heteropolysäuren. Fortschr. Min. usw. 21 (1937) 63–69. — *Klassifikation; Gitterkonstanten.*

## 13. Sulfate. Sulfite. Thionate.

B. Goßner, Strukturelle Beziehungen zwischen Sulfaten und Phosphaten bzw. Arsenaten, im besonderen zwischen Gips und Pharmakolith. Fortschr. Min. usw. 21 (1937) 34–36. — *Gitterkonstanten von Pharmakolith.*

M. Guillot et G. Geneslay, Identification, par la méthode de Debye et Scherrer, de quelques constituants des



patines de corrosion du cuivre. Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 4 (1937) 125–129. — *Röntg. Nachweis*.

M. A. Peacock and M. C. Bandy, Ungemachite and clino-ungemachite—new minerals from Chile. Amer. Mineralogist 22 (1937) 207. — *Gitterkonstanten* [Vortragsreferat].

#### 14. Selenate. Tellurate.

#### 15. Manganate. Rhenate.

H. Seifert, Über regelmäßige Verwachsungen und anormale Mischkristalle im System  $KClO_3$ — $KMnO_4$  und über ihre Bedeutung für die allgemeine Theorie solcher Verwachsungen. Z. Kristallogr. [A] 96 (1937) 111–149, 13 Fig. — *Beziehung: Struktur zur regelmäßigen Verwachsung*.

#### 16. Chlorate.

H. Seifert, Über regelmäßige Verwachsungen und anormale Mischkristalle im System  $KClO_3$ — $KMnO_4$  und über ihre Bedeutung für die allgemeine Theorie solcher Verwachsungen. Z. Kristallogr. [A] 96 (1937) 111–149, 13 Fig. — *Beziehung: Struktur zur regelmäßigen Verwachsung*.

#### 17. Bromate. Jodate.

#### 18. Osmiamate. Platinate.

#### 19. Aluminate. Silikate. Titanate.

##### Germanate. Zirkonate.

H. Berman and F. A. Gonyer, The structural lattice and classification of bustamite. Amer. Mineralogist 22 (1937) 215–216. — *Gitterkonstanten* [Vortragsreferat].

B. Brunowsky, Die Struktur des Katapleits ( $Na_2ZrSi_2O_8 \cdot 2H_2O$ ). Acta physicochim. USSR. 5 (1936) 863–892, 16 Fig. — *Vollständige Strukturbestimmung*.

C. H. Edelman, Relations between the crystal structure of minerals and their base-exchange capacity. Trans. third

internat. congress soil science, London 3 (1936) 97–99. — *Allg. Überblick*.

C. Frondel and G. E. Ashby, Oriented inclusions of magnetite and hematite in muscovite. Amer. Mineralogist 22 (1937) 104–121, 19 Fig. — *Beziehung zur Struktur*.

H. George et R. Lambert, Dissociation du zircon. C. R. Acad. Sci. Paris 204 (1937) 688–689, 3 Fig. — *Debyeaufnahmen von monoklinem, geschmolzenem und schnell abgekühltem und natürlichem Zirkon*.

D. P. Grigoriew and E. W. Isküll, The regeneration of amphiboles from their melts at normal pressure. Amer. Mineralogist 22 (1937) 169–177, 3 Fig. — *Pulveraufnahmen von natürlichen und regenerierten Amphibolen*.

R. E. Grim and R. H. Bray, Mineral constitution of various ceramic clays. J. Amer. Ceram. Soc. 19 (1936) 307–315 [zit. nach BCA.-B. Jan. 1937, 37].

J. W. Gruner, Notes on the structure of serpentines. Amer. Mineralogist 22 (1937) 97–103. — *Netzebenenperioden von Chrysotil und Antigorit, »Edelserpentin«, »Pikrolit«*.

J. W. Gruner, Some notes on the structure of stilpnomelane. Amer. Mineralogist 22 (1937) 209. — *Gitterkonstanten; Strukturdiskussion* [Vortragsreferat].

H. Jung, Vanadiumhaltiger Muskovit von Schmiedefeld (Kreis Saalfeld, Thür.). Chem. Erde 11 (1937) 38–44. — *Auswertung von Debye-Scherrer-Aufnahmen von Muskovit, Pyrophyllit und Mineral von Schmiedefeld*.

H. Jung, Montmorillonit vom Dolmar bei Meiningen. Chem. Erde 11 (1937) 217–222. — *Debye-Scherrer-Aufnahmen*.

V. P. Kazantsev, The structure and properties of vermiculite. Mém. soc. russe minéral. 63 (1934) 464–479 (engl. Zus.) [zit. nach CA. 31 (1937) 340]. — *Vergleich mit Biotit durch Pulveraufnahmen*.

W. P. Kelley and H. Jenny, The relation of crystal structure to base exchange and its bearing on base exchange in soils. *Soil sci.* **41** (1936) 367–382, 2 Fig. — *Allg. Übersicht.*

F. Machatschki, Über einen neuen anorganischen Faserstoff. *Fortschr. Min. usw.* **21** (1937) 73–74. — *Gitterkonstante von  $V_2O_5$ .*

P. Niggli, Über die chemische Zusammensetzung der Alkaliglimmer. *Z. Kristallogr. [A]* **96** (1937) 89–106, 3 Fig. — *Beziehung: Variation im Chemismus zur Struktur.*

W. Noll, Über synthetische Tonminerale und ein Porzellan aus synthetischem Kaolin. *Sprechsaal* **70** (1937) 143–146, 6 Fig. — *Debyeogramme von Kaolin (nat. und synth.), Montmorillonit (nat. und synth.), dessen Quellung.*

A. Schoep, Über Cuprosklodowskit. *Natuurwet. Tijdschr.* **18** (1936) 282–283 [zit. nach *CZ.* **108** (1937) I. 1940]. — *Vergleich mit Sklodowskit.*

H. Strunz, Titanit und Tilasit. Über die Verwandtschaft der Silikate mit den Phosphaten und Arsenaten. *Z. Kristallogr. [A]* **96** (1937) 7–14, 1 Fig. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von Tilasit; Vergleich mit Titanit.*

E. Thilo und H. Schünemann, Chemische Untersuchungen von Silikaten. IV. Über das Verhalten des Pyrophyllits  $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$  beim Erhitzen und die Existenz eines »Wasserfreien Pyrophyllits«  $Al_2(Si_4O_{10})O$ . *Z. anorg. allg. Chem.* **230** (1937) 321–335, 4 Fig. — *Debyeaufnahmen von Pyrophyllit und Talk.*

E. Thilo und H. Schünemann, Chemische Untersuchungen von Silikaten. V. Über die Natur der Reaktionsprodukte des Pyrophyllits mit schmelzendem  $MgCl_2$  und  $CoCl_2$ . *Z. anorg. allg. Chem.* **230** (1937) 375–380. — *Debyeaufnahmen von Pyrophyllit,  $\sim + MgCl_2$  (erhitzt), Cordierit, Cristobalit und Mullit.*

R. G. Wayland, Cummingtonite from the Black Hills, S. Dakota. *Amer. Mineralogist* **21** (1936) 607–610. —  *$a:b:c$ , Raumgruppe.*

## 20. Vanadate. Niobate. Tantalate. Verbindungen seltener Erden.

F. Machatschki, Über einen neuen anorganischen Faserstoff. *Fortschr. Min. usw.* **21** (1937) 73–74. — *Gitterkonstante von  $V_2O_5$ .*

## 21. Komplexverbindungen.

O. Kraus, Neue Ergebnisse über strukturelle Beziehungen und Chemismus bei Heteropolysäuren. *Fortschr. Min. usw.* **21** (1937) 63–69. — *Klassifikation; Gitterkonstanten.*

□ C. H. Mac Gillavry, Röntgendiffractie van veelling-kristallen; de kristalstructuur van eenige diamminen. *Diss. Amsterdam* 1937.

H. M. Powell and H. S. Tasker, The valency angle of bivalent lead: the crystal structure of ammonium, rubidium, and potassium pentabromodiplumbites. *J. chem. Soc. London* **1937**, 119–123, 2 Fig. — *Vollst. Bestimmung von  $(NH_4)-Pb_2Br_5$ ,  $RbPb_2Br_5$  und  $KPb_2Br_5$ .*

## 22. Organische Verbindungen.

S. Banerjee and A. C. Guha, Crystal structure of triphenylene,  $C_{18}H_{12}$ . *Z. Kristallogr. [A]* **96** (1937) 107–110. — *Kristallklasse, Gitterkonstanten, ungefähre Molekülanordnung.*

G. B. Bonino, Sulla costituzione molecolare della naftalina. *Gazz. chim. Ital.* **66** (1936–XV) 827–843, 7 Fig. — *Allg. Abb.*

G. B. Bonino, Sulla simmetria molecolare del tiofene. *Nota II. Atti Real. Accad. Naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fis. etc.* [6] **24** (1936) 374–380. — *Allg. Abhandlung.*

Sir W. Bragg, Recent developments in the application of X-ray methods of crystal analysis. *Soc. Dyers and Colourists* **53** (1937) 57. — *Vortragsreferat.*

P. Capron and M. de Hemptinne, Electronic diffraction study of bromochloroform. *Ann. Soc. Sci. Bruxelles* **56** (1936) B 342–348 [zit. nach BCA. I. Febr. 1937, 69]. — *Zwischenatomare Abstände*.

D. Crowfoot and H. Jensen, The molecular weight of cinobufagin. *J. Amer. chem. Soc.* **58** (1936) 2018. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von Cinobufagin, Acetylcinobufagin und Cinobufagon*.

C. S. Fuller and C. L. Erickson, An X-ray study of some linear polyesters. *J. Amer. chem. Soc.* **59** (1937) 344–351, 2 Fig. — *Debye-Scherrer- und Faserdiagramme*.

K. Heß und J. Gundermann, Beitrag zur Kenntnis der Natroncellulose IV. (Über die Darstellung der einheitlichen Formen der Natroncellulosen und über ihre Bedeutung für den Mechanismus der Mercerisierung, III. Mitt. Ber. dtsch. Chem. Ges. **70** (1937) 527–537, 3 Fig. — 9 Äquatoraufnahmen von Hydratcellulose-Präparaten (Ramie); Photometerkurven; d-Werte.

S. Hill and A. H. Woodcock, The elastic scattering of slow electrons from organic molecules. *Proc. Roy. Soc. London [A]* **155** (1936) 331–344, 3 Fig. — *Messungen an CF<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub> und CBr<sub>4</sub>*.

E. D. Hughes, C. G. Le Fèvre, and R. J. W. Le Fèvre, The structure of some derivatives of fluorene and fluorenone. *J. chem. Soc. London* **1937**, 202–207. — *Chem. Abh.*

H. A. Klasens, W. G. Perdok and P. Terpstra, Crystallography of strontium oxalate. *Z. Kristallogr. [A]* **96** (1937) 227–230, 4 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe von SrC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2½ aq; Gitterkonstanten, Lauesymmetrie von CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 3 aq*.

C. G. Le Fèvre and R. J. W. Le Fèvre, The structure of xanthone and the orientation of its α- and β-dinitroderivatives. *J. chem. Soc. London* **1937**, 196–202, 1 Fig. — *Chem. Abh.*

J. E. Lennard-Jones, The electronic structure of some polyenes and aromatic molecules. I. The nature of the links by the method of molecular orbitals. *Proc. Roy. Soc. London [A]* **158** (1937) 280–296. — II. The nature of the links of some aromatic molecules. *ib.* 297–305. — III. Bonds of fractional order by the pair method. *ib.* 306–324, 4 Fig. — *Theor. Abh.*

K. Lonsdale, Magnetic anisotropy and electronic structure of aromatic molecules. *Proc. Roy. Soc. London [A]* **159** (1937) 149–161, 3 Fig. — *Physik. Abh.*

H. Mark und H. Philipp, Die Struktur der Proteine im Lichte der Röntgenstrahlen. *Naturwiss.* **25** (1937) 119–124. — *Allg. Überblick*.

K. H. Meyer, Über den Bau des kristallisierten Anteils der Cellulose, V. Mitteil. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 266–274, 7 Fig. — *Abänderung und Neuformulierung des Krystallmodells der Cellulose (gemeinsam mit Lore Misch)*.

K. H. Meyer et L. Misch, Positions des atomes dans le nouveau modèle spatial de la cellulose. *Helv. chim. Acta* **20** (1937) 232–244, 8 Fig. — *Neues Strukturmodell*.

N. F. Moerman, Die Krystallstruktur des Trioxymethylens. *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **56** (1937) 161–166, 2 Fig. — *Vollst. Bestimmung*.

G. Natta e R. Rigamonti, Esame coi raggi di elettroni di alcuni polimeri vinilici. *Rend. R. Accad. Naz. Lincei, Cl. fis. etc.* [6a] **24** (1937–XV) 381–388, 8 Fig. — *Gitterkonstanten von Polyvinylchlorid, -bromid, -alkohol, -azetat, Polystyrol, Polydichloräthylen*.

I. Nitta and T. Watanabé, The unit cell and the space group of acetylsalicylic acid. *Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo* **31** (1937) 125–128, 1 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe, Kettenstruktur vorgeschlagen [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OCOCH<sub>3</sub>)COOH]*.



W. Papsdorf, Strukturuntersuchungen über Rauigkeit und Korngröße mittels Elektroneninterferenzen. *Ann. Physik [N. F.]* **28** (1937) 555–568, 19 Fig. — *Aufnahmen an Ag-Schicht auf Glimmer, Kollodium, Quarz und auf organischen Substanzen.*

S. H. Piper, The use of X-rays in the identification and estimation of mixtures of aliphatic compounds. *J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind., Trans.* **56** (1937) 61T–66T, 6 Fig. — *Allg. Überblick.*

G. Pólya, Über das Anwachsen der Isomerenzahlen in den homologen Reihen der organischen Chemie. *Vierteljahrsschrift Natf. Ges. Zürich* **81** (1936) 243–258. — *Theor. Abh.*

M. Prasad and J. Shanker, X-ray investigation of the crystals of o-nitrodiphenylamine. *J. Ind. chem. Soc.* **13** (1936) 663–669, 3 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe, Diskussion der Anordnung.*

J. M. Robertson, A. R. Ubbelohde, Isotope effect in hydrogen and hydroxyl bonds. *Nature, London* **139** (1937) 504–505, 2 Fig. — *Kleine Ausdehnung beim Ersatz von H durch D.*

J. M. Robertson and I. Woodward, An X-ray study of the phthalocyanines. Part III. Quantitative structure determination of nickel phthalocyanine. *J. chem. Soc. London* **1937**, 219–230, 4 Fig. — *Fourieranalyse; vollst. Bestimmung.*

E. Sauter, Beiträge zur Röntgenographie und Morphologie der Cellulose. I. Ermittlung des Makromolgitters der nativen Cellulose nach neuen Röntgen-Strukturbestimmungsmethoden. 151. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen. *Z. physik. Chem. [B]* **35** (1937) 83–116, 23 Fig. — *Gitterkonstanten und neues Elementarzellenmodell; Apparatsbeschreibung.* — II. Die kristalline und ultrakristalline Fibrillärstruktur der Cellulose. 152. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen. *ib.* **117–128**, 6 Fig. —

*Nachweis von ultrakristallin-fibrillären Gitteraufsplitterungen.*

K. H. Storks, Orientation in thin layers of stearic acid by electron diffraction. *Physic. Rev.* **[2] 50** (1936) 396. — *Vortragsreferat.*

K. H. Storks and L. H. Germer, A study of long chain organic compounds by electron diffraction. *J. chem. Physic.* **5** (1937) 131–134, 3 Fig. — *Untersuchung von Fetten.*

Y. Tanaka and R. Kobayasi, Kristallstruktur der aliphatischen Verbindung. I. Herleitung des Paraffinwachsgitters aus dem des Diamanten. II. Struktur des n-Paraffinkohlenwasserstoffmoleküls. *J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.]* **39**, 411 B. Nov. 1936. [zit. nach CZ. **108** (1937) I. 2134]. — *Theor. Abhandlung.*

W. H. Taylor, An X-ray examination of  $\beta$ -carotene. *Z. Kristallogr. [A]* **96** (1937) 150–154. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe, Diskussion der Anordnung.*

J. J. Trillat, Structure moléculaire et onctuosité des lubrifiants. *Rev. gén. sci.* **48** (1937) 95–107, 11 Fig. — *Allg. Überblick.*

A. H. White, Molecular rotation in organic crystals. *Bell Lab. Record* **15** (1936) 11–14.

## 23. Biologisch wichtige Substanzen.

W. T. Astbury, The X-ray interpretation of protein structure. *Chem. Weekblad* **33** (1936) 778, 5 Fig.

F. A. Bannister, Tyrosine in diseased pedipalps. *Nature, London* **139** (1937) 469–470. — *Identitätsnachweis.*

F. C. Bawden, N. W. Pirie, J. D. Bernal, I. Fankuchen, Liquid crystalline substances from virus-invested plants. *Nature, London* **138** (1936) 1051–1055, 3 Fig. — *Debyeaufnahmen und intermolekulare Abstände von trockenem Gel, nassem Gel, 13%- und 23%-Lösung (Proteine).*

L. Belenkyi und A. Bojarkin, Röntgenographische Untersuchungen der



natürlichen und mechanisch Gestörten von Pflanzenfasern. Techn. Physics USSR. 3 (1936) 441–464 [zit. nach R.B. 8 (1937) H. 1].

D. Crowfoot and J. D. Bernal, X-ray crystallography and the chemistry of sterols and sex hormones. Chem. Weekblad 34 (1937) 19, 2 Fig. — *Allg. Übersicht.*

J. Gundermann, W. Wergin und K. Heß, Über die Natur und das Vorkommen der Primärschubstoffe in den Zellwänden der pflanzlichen Gewebe. Ber. dtsch. chem. Ges. 70 (1937) 517–526, 1 Fig. — *Röntgen-Diagramme von Baumwollhaaren, Benzolextrakt aus Haaren, Carnauba-Wachs, Stearinsäure, Paraffin usw.; Netzebenenperioden.*

Ch. Huggins, The composition of bone and the function of the bone cell. Physiol. Rev. 17 (1937) 119. — *Erwähnung der röntgenographischen Ergebnisse.*

H. Mark und H. Philipp, Die Struktur der Proteine im Lichte der Röntgenstrahlen. Naturwiss. 25 (1937) 119–124. — *Allg. Überblick.*

F. May and R. Stühler, Structure of animal and plant cellulose. II. Investigation by X-rays. Z. Biol. 97 (1936) 454–458 [zit. nach BCA. III. Jan. 1937, 7]. — *Tunicin- mit Pflanzencellulosedigramm identisch.*

A. E. Mirsky and L. Pauling, On the structure of native, denatured, and coagulated proteins. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. [7] 22 (1936) 439–447. — *Biochem. Abh.*

O. L. Sponsler und W. H. Dore, Röntgenographische Strukturuntersuchungen von biochemisch interessanten Verbindungen. Annu. Rev. Biochem. 5 (1936) 63–80 [zit. nach CZ. 108 (1937) I. 873]. — *Übersicht über ca. 100 Strukturen.*

R. W. G. Wyckoff and R. C. Corey, X-ray diffraction patterns of crystalline tobacco mosaic proteins. J. Biol. Chem. 116 (1936) 51–55, 2 Fig. — *Zahlreiche scharfe Reflexe zwischen 80 Å und 3 Å.*

R. W. G. Wyckoff, R. B. Corey, The ultracentrifugal crystallization of tobacco mosaic virus protein. Science 84 (1936) 513. — *Pulveraufnahme, Abstände.*

## 24. Technisches. Materialprüfung.

L. E. Abbott, X-ray diagnosis for telephone apparatus. Bell Lab. Record 14 (1936) 339–342, 5 Fig. — *Radiographie.*

H. V. Anderson and G. L. Kehl, An X-ray study of preferred orientation in rolled copper. Metals Alloys 8 (1937) 73–76, 6 Fig. — *Rückstrahluntersuchungen.*

G. I. Axenow, W. I. Archarov und W. I. Christiani, Bedeutung röntgenographischer Verfahren in Werkslaboratorien. Betriebs-Lab. 5 (1936) 70–88 [russ.] [zit. nach CZ. 108 (1937) I. 1531]. — *Materialprüfung.*

Ch. Berthelot, La structure de la houille, notion du charbon pur. Nature, Paris 246–251, 12 Fig. — *Debyeogramm.*

W. G. Burgers, Praktische Anwendungen der röntgenographischen Materialuntersuchung VIII. Philips' Techn. Rundschau 1 (1936) 377–379, 4 Fig. — *Spannungsuntersuchungen.*

W. G. Burgers, Praktische Anwendungen der röntgenographischen Materialuntersuchung IX. Philips' Techn. Rdsch. 2 (1937) 29–31, 2 Fig. — *Aufnahmen an gezogenem Wolframdraht bei Erhitzung auf verschiedene Temperaturen; Nickeldraht.*

J. A. Dunajew, Bestimmung der mechanischen Eigenschaften einer Schweißnaht mittelst der Röntgenstrahldurchleuchtung. Betriebs-Lab. 5 (1936) 44–47 [russ.] [zit. nach CZ. 108 (1937) I. 1531]. — *Materialprüfung.*

B. Garre, Über die Verwendbarkeit der Röntgenprüfung zur Beurteilung von Bleibronzelagern. Metallwirtsch. 16 (1937) 281–283, 10 Fig. — *Materialprüfung; Fehlstellennachweis.*

M. Gensamer and B. Lustman, Preferred orientations produced by recrystallizing cold-rolled low-carbon sheet

steel. *Metals Technology*, Sept. 1936. Amer. Inst. Min. Metallurg. Eng. Techn. Publ. No. 748, 6 p. [zit. nach *Metals Alloys* 8 (1937) MA 166]. — *Materialprüfung*.

M. Gensamer and R. F. Mehl, Preferred orientations produced by cold-rolling low-carbon sheet steel. *Metals Technology*, Amer. Inst. Mining & Metallurg. Eng., Techn. Publ. No. 74, 1936, 14 p.; *Trans. Amer. Inst. Mining & Metallurg. Eng., Iron & Steel Div.* 120 (1936) 277—292. [zit. nach *Metals and Alloys* 8 (1937) MA 32]. — *Anwendung röntg. Methoden*.

L. v. Hamos, En ny röntgenspektroskopisk metod för kemisk analys av slipade ytor. *Tekn. T. (Bergsvetenskap)* 67 (1937) 1—4, 12 Fig. [zit. nach *Techn. Zeitschriftensschau* 22 (1937) 69]. — *Röntgenverfahren zur Analyse geschliffener Oberflächen*.

S. Hertzrücken, Die physikalischen Eigenschaften von Lithium-Beryllium-Borat-Glas (\*Getan\*). *Techn. Physics USSR* 3 (1936) 336—349 [zit. nach R.B. 8 (1937) H. 2]. — *Röntgenstrahlen wenig absorbierendes Glas*.

K. R. van Horn, Radiography of metal in principle and practise. *Metal Progress* 30 (1936) 45—51 [zit. nach *Metals and Alloys* 8 (1937) MA 95]. — *Materialprüfung*.

H. R. Isenburger, X-ray inspection of aircraft. *Aero Digest* 29 (1936) 26—27 [zit. nach *Metals and Alloys* 8 (1937) MA 95]. — *Materialprüfung*.

A. St. John, X-rays among the metals. *Metal Progress* 30 (1936) 162—166 [zit. nach *Metals and Alloys* 8 (1937) MA 95]. — *Materialprüfung*.

H. Kersten and W. T. Young, The electrical conductivity of nickel-sulphur electrodeposits. *J. appl. Physics* 8 (1937) 133—134, 1 Fig. — *Übergang amorph-kristallin röntg. nachgewiesen*.

W. Köster und A. Schneider, Der Zerfall von Gold-Nickel-Einkristallen.

*Z. Metallkd.* 29 (1937) 103—104, 2 Fig. — *Zerfall beim Anlassen röntgenographisch verfolgt*.

Malaval, *Revue de pyrotechnie. Rev. gén. sci.* 48 (1937) 116—120, 2 Fig. — *Techn. Anwendungen der Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlen*.

E. Martin, Auswirkung kleiner Verformungen auf das Röntgen-Feingefügebild. *Arch. Eisenhüttenwesen* 10 (1936/37) 415—417, 54 Fig. — *Debyeaufnahmen an Drähten aus Al, Cu, Ni und Stahl*.

Praktische Anwendungen der röntgenographischen Materialuntersuchung. I. II. *Techn. Rundschau*, Bern 28 (1936) Nr. 43, 3, 7 Fig. — III. IV. ib. Nr. 44, 3, 6 Fig. — V. ib. Nr. 49, 2—3, 4 Fig. — VI. 29 (1937) Nr. 5, 5—6, 3 Fig. — *Diverse Beispiele; technisch wichtige Substanzen*.

M. R. Michaud, Deux exemples d'application des rayons X à la métallurgie. *Rev. Métallurgie* 34 (1937) 195—203, 28 Fig. — *Techn. Anwendungen*.

W. W. Netschwoolodow, Aus der Arbeit des Röntgenlaboratoriums der Fabrik Iljitsch. *Betriebs-Lab.* 5 (1936) 490—492 [russ.; zit. nach CZ. 108 (1937) I. 951]. — *Apparatebeschreibung*.

O. Niezoldi, Röntgenprüfung im Dienste der Technik, insbesondere im Kesselbau. *Die Wärme* 59 (1936) 298—300 [zit. nach *Metals and Alloys* 8 (1937) MA 95]. — *Materialprüfung*.

P. G. Orlow und S. I. Basarow, Röntgenographische Überwachung der Güte von geschweißten Verbindungen. *Betriebs-Lab.* [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4 (1935) 1243—1252 [zit. nach CZ. 108 (1937) I. 1261]. — *Materialprüfung*.

E. B. Perry, Weight reductions emphasize benefits of radiographic casting exploration. *Iron Age* 137 (1936) 33—36. — *Materialprüfung*.

H. Plant, The application of X-rays to metallurgy 14 (1936) 71—73, 101—103,

121—122 [zit. nach Metals and Alloys 8 (1937) MA 34]. — *Allg. Überblick.*

M. L. Quervon, Einige Betrachtungen über die Röntgenographie in der Metallkunde. *Rech. et Invent.* 17 (1936) 243—249 [zit. nach CZ. 108 (1937) I. 2015]. — *Materialprüfung.*

H. F. Scherwood, Röntgenaufnahmen von Geweben. *J. Textile Inst., Manchester* (1936) T 162 [zit. nach Schweizer Archiv 3 (1937) 48]. — *Erkennung der Faserlage.*

V. Schons, Die Prüfung von Schweißungen mit Hilfe von Röntgenstrahlen. *Ossature métall.* 5 (1936) 569—571 [zit. nach CZ. 108 (1937) I. 1531]. — *Materialprüfung.*

M. P. Sheldak und G. W. Kurdjumow, Der Einfluß der Spannungen senkrecht zur Oberfläche auf die Größe der röntgenographisch bestimmten Verformungen. *Betriebs-Lab.* 5 (1936) 752—754 [russ.] [zit. nach CZ. 108 (1937) I. 1531]. — *Materialprüfung.*

J. P. Sseliŕki, Röntgenographische Untersuchung bei der Verarbeitung durch Schneiden. *Betriebs-Lab.* 4 (1935) 674—677 [russ.] [zit. nach CZ. 108 (1937) I. 1531]. — *Materialprüfung.*

C. M. Underwood und E. J. Ash, Röntgenstrahlen und Schweißen. *Trans. Amer. Foundrymen's Ass.* 7 (1936) 481—506 [zit. nach CZ. 108 (1937) I. 1531]. — *Materialprüfung.*

M. Wosdwiŕjensky, Durchleuchtung mit Röntgenstrahlen. Die Methode des gleitenden Strahles. *Techn. Physics USSR.* 2 (1935) 270—273 [zit. nach

CZ. 108 (1937) I. 1531]. — *Materialprüfung.*

W. J. Wrighton und T. C. Jarrett, Radiography of composite gold plate. *Metals Alloys* 8 (1937) 78—79, 7 Fig. — *Durchleuchtungen.*

## 25. Gemenge verschiedener Stoffarten.

W. v. Engelhardt, Mineralogische Beschreibung eines mecklenburgischen Bodenprofils. *Chem. Erde* 11 (1937) 17—37, 10 Fig. — *Debye-Scherrer-Methode erwähnt.*

R. E. Grim and R. H. Bray, Mineral constitution of various ceramic clays. *J. Amer. Ceram. Soc.* 19 (1936) 307—315 [zit. nach BCA.-B. Jan. 1937, 37].

H. Insley, Structural characteristics of some constituents of portland cement clinker. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 17 (1936) 353—361, 15 Fig. — *Pulveraufnahmen.*

W. P. Kelley and H. Jenny, The relation of crystal structure to base exchange and its bearing on base exchange in soils. *Soil sci.* 41 (1936) 367—382, 2 Fig. — *Allg. Übersicht.*

G. A. Kovalev, X-ray investigation of the portion of the aquamarine-bearing clay from Sherlovaya Mountain having a particle diameter less than 0.01 mm. *Mém. soc. russe minéral.* 63 (1934) 501—504 (engl. Zus.) [zit. nach CA. 31 (1937) 344].

D. I. Sideri, Soil swelling: II. Swelling of soil in solutions of electrolytes; microscopic and X-ray investigations. *Soil sci.* 41 (1936) 275—288, 9 Fig. — *Debyeaufnahmen.*



# Über die Struktur von Adamin.

Von P. Kokkoros, Athen, z. Z. in Leipzig.

(Mitt. a. d. Inst. f. Min. u. Petrogr. d. Univ. Leipzig. N. F. Nr. 384.)

## Einleitung.

Der Adamin ( $Zn(ZnOH)AsO_4$ ) gehört zu einer isomorphen Reihe von Mineralien rhombischer Symmetrie der allgemeinen Formel  $Me^{+2}(Me^{+2}OH)RO_4$ . Bei den verschiedenen Gliedern der Reihe wird die fünfwertige Stelle  $R^{+5}$  des Radikals durch  $P^{+5}$ ,  $As^{+5}$  oder  $V^{+5}$ , die des zweiwertigen Kations  $Me^{+2}$  durch  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$  oder  $Pb^{+2}$  besetzt. Über den Feinbau von Mineralien dieser Reihe lag in der Literatur bei Beginn<sup>1)</sup> dieser Untersuchung nur eine Bestimmung der Dimensionen der Elementarzelle von Tilasit ( $Ca(MgOH)AsO_4$ ), Higginsit ( $Ca(CuOH)AsO_4$ ) und Descloizit ( $(Pb,Zn)(PbOH)VO_4$ ) von Aminoff<sup>2)</sup> vor; es schien daher zweckmäßig, die vollständige Strukturbestimmung des Adamin anzustreben. Vorliegende Arbeit enthält die Ergebnisse dieser Untersuchung.

## 1. Untersuchungsmaterial.

Das Untersuchungsmaterial stammt aus dem Vorkommen von Laurion in Griechenland. Dort befindet sich Adamin in Drusen von zelligen Galmei, am häufigsten in strahligen oder traubenförmigen Verwachsungen; einzelne Kristalle sind aber sehr selten. Durch sorgfältige Untersuchung im Vorkommen wurde eine Anzahl von kleinen, gut ausgebildeten, für eine Röntgenuntersuchung geeigneten, Kristallen ausgewählt. Sie waren farblos (praktisch kupferfrei), nach der  $b$ -Achse gestreckt, mit einer durchschnittlichen Dicke von 1 mm parallel und von 0,5 mm senkrecht zur  $b$ -Achse. Die äußere Form war durch die Flächen  $\{101\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{120\}$  begrenzt.

## 2. Methode.

Für die Herstellung von Drehaufnahmen um die  $a$ - und  $c$ -Achse wurde der Kopf dieser Kriställchen abgeschnitten. Da die Kristalle keine Flächenzone parallel zur Achse  $a$  aufweisen, wurde die Justierung nach dieser Richtung durch eine Reihe von Probeaufnahmen erreicht. Durch Drehung um die drei kristallographischen Achsen wurden Schichtlinien- und Röntgengoniometeraufnahmen unter Anwendung von  $Co-K$ -Strahlung mit einer Siemens-Transverterapparatur (12 mA, 30 kV) erhalten.

## 3. Dimensionen der Elementarzelle und Achsenverhältnis.

Adamin  $Zn(ZnOH)AsO_4$  kristallisiert rhombisch-holoedrisch. Für die Achsenverhältnisse von Kristallen aus Laurion sind folgende Werte gefunden worden:

1) Vgl. S. 433.

2) Kungl. Svenska Vetenskapsakad. Handl. 11 (1933) 24.



nach Laspeyres  $a:b:c = 0,99585:1:0,71758$

nach Descloizeaux  $= 0,9784:1:0,7177$

nach Ungemach  $= 0,9770:1:0,7124.$

Auf Grund von Schichtlinien- und Röntgengoniometeraufnahmen wurden für die Dimensionen der Elementarzelle folgende Werte ermittelt:

$$a = 8,31 \text{ \AA}, \quad b = 8,51 \text{ \AA}, \quad c = 6,06 \text{ \AA},$$

woraus das Achsenverhältnis  $a:b:c = 0,9765:1:0,7124$  folgt, das mit dem kristallographischen Achsenverhältnis in guter Übereinstimmung ist.

Aus diesen Daten, dem Molekulargewicht 286,69 und der Dichte 4,48 berechnet sich die Zahl der im Elementarkörper enthaltenen Moleküle zu 4.

#### 4. Auslöschungen und Raumgruppe.

Die beobachteten Reflexe sind folgende:

- Reflexe:  $(hkl)$  aller Ordnungen  
 $(0kl)$  nur für  $k+l$  gerade  
 $(h0l)$  nur für  $h+l$  gerade  
 $(h k 0)$  für alle Ordnungen vorhanden  
 $(h00)$  nur für  $h = 2n$   
 $(0k0)$  nur für  $k = 2n$   
 $(00l)$  nur für  $l = 2n$ .

Nach diesen Auswahlregeln liegt als wahrscheinliches Raumsystem die Raumgruppe  $V_h^{12}$  vor, deren Symmetrieelemente in der normierten Aufstellung mit den angenommenen Kristallachsen in Übereinstimmung sich befinden. Nehmen wir als Koordinatenursprung der Zelle ein Symmetriezentrum, dann sind die Spiegelebenen der Raumgruppe parallel zu  $(001)$  in der Höhe 0 und  $\frac{1}{2}$ , die Digyren parallel zur  $c$ -Achse durch  $000$ ,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ,  $0\frac{1}{2}0$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ .

Zu dieser Raumgruppe gehören folgende Punktlagen:

Tabelle I.

Zählig- keit	Eigen- symmetrie	Lage	Koordinaten
2	$C_{2h}$	(a)	$000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
		(b)	$00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$
		(c)	$0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}$
4	$C_2$	(e)	$00z, 00\bar{z}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$
		(f)	$0, \frac{1}{2}, z; 0, \frac{1}{2}, \bar{z}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}-z$
		(g)	$x, y, 0; \bar{x}, \bar{y}, 0; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}$
8	$C_1$	(h)	$xyz; \bar{x}\bar{y}\bar{z}; \bar{x}\bar{y}z; x y \bar{z}; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}\pm z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}\pm z$

Die allgemeine Formel des Strukturfaktors ist:

$$S_1 = 8F \cos 2\pi xh \cos 2\pi yk \cos 2\pi zl \quad \text{für } h + k + l \text{ gerade,}$$

$$S_2 = -8F \sin 2\pi xh \sin 2\pi yk \cos 2\pi zl \quad \text{für } h + k + l \text{ ungerade.}$$

### 5. Diskussion der Struktur.

#### a) Lage der *As*-Atome.

Da die Elementarzelle 4 Moleküle enthält, sind 4 *As*, 8 *Zn*, 4 (*OH*) und 16 *O* im Elementarkörper zu verteilen. Für die 4 *As*-Atome sind zunächst folgende Lagen zu diskutieren:

#### a) Die vier zweizähligen Lagen $C_{2h}$ .

#### b) Vierzählige Lagen: 1. auf $C_2$ ; 2. auf $C_s$ .

Wie aus zahlreichen Strukturen bekannt ist, hat das *As*-Atom gegenüber *O* die Koordinationszahl 4. Der Abstand *As*—*O* im »Tetraeder«  $AsO_4$  beträgt nach Machatschki<sup>1)</sup>  $1,68 \pm 0,1 \text{ \AA}$ . Mit diesem Wert sind folgende Dimensionen des  $AsO_4$ -Tetraeders wahrscheinlich: Tetraederkante  $2,72 \text{ \AA}$ ; senkrechter Abstand zwischen zwei Kanten  $1,94 \text{ \AA}$ . Nehmen wir auch beim Adamin für das *As*-Atom die Koordinationszahl 4 an, so ist eine Lage  $C_{2h}$  wegen der tetraedrischen Gestalt der  $[AsO_4]$ -Gruppe ausgeschlossen, auch die Lage auf Digyren ist wegen der Raumbeanspruchung des  $[AsO_4]$ -Tetraeders unmöglich. Auf einer Digyre müßten nämlich zwei Tetraeder symmetrisch zur Spiegelebene (001) liegen, wobei ihre zweizähligen Achsen mit der Digyre zusammenfallen. Die Zentren der zwei nächsten zur Spiegelebene symmetrischen Ecken der Tetraeder müßten sich dann als Zentren von Sauerstoffatomen in einem gegenseitigen Abstand von mindestens  $2,50 \text{ \AA}$  befinden, so daß für eine solche Anordnung der  $AsO_4$ -Tetraeder die Achse *c* eine Länge  $8,88 \text{ \AA}$  haben müßte statt  $6,06 \text{ \AA}$ , wie beobachtet. Es bleibt somit nur die Lage in den Spiegelebenen für die *As*-Atome übrig, wobei eine Symmetrieebene des »Tetraeders« mit einer der Spiegelebenen (001) zusammenfällt. Zwei *O*-Atome liegen in dieser Ebene, die zwei anderen symmetrisch oben und unten. Die Länge der *c*-Achse, die für diese Anordnung erforderlich ist, würde  $5,22 \text{ \AA}$  betragen. Für die weitere Diskussion bezeichnen wir die in der Spiegelebene liegenden *O*-Atome des  $[AsO_4]$ -Tetraeders mit  $O_A$  und  $O_B$ , die außerhalb dieser Ebene liegenden mit  $O_C$ . Die *OH*-Gruppen können aus Symmetriegründen nicht in  $C_{2h}$ , sondern nur in  $C_s$  oder  $C_2$  liegen.

Betrachten wir weiter die für die *Zn*-Atome möglichen Lagen nach folgendem Schema:

1) Z. Kristallogr. 94 (1936) 222.

## b) Lage der Zn-Atome

I. 8 Zn in achtzähligen Lagen ( $C_1$ )

$$\text{II. } (4 + 4)\text{-Zn in vierzähligen Lagen } \begin{cases} \text{a) } C_2 + C_3 \\ \text{b) } C_3 + C_4 \\ \text{c) } C_2 + C_4 \end{cases}$$

III.  $(2+2+4)$ -Zn in zwei zweizähligen und einer vierzähligen Lage  $\begin{cases} \text{a) auf } C_3 \\ \text{b) auf } C_2 \end{cases}$

IV.  $(2 + 2 + 2 + 2)$ -Zn in den vier zweizähligen Lagen ( $C_{2h}$ ).

Eine Entscheidung zwischen diesen Anordnungsmöglichkeiten ist auf Grund einer Diskussion der Intensitäten der 00*l*-Reflexe herbeizuführen. Diese Intensitäten hängen nur von der *z*-Koordinate der Atome ab, welche aus den Dimensionen der  $AsO_4$ -Gruppe bekannt ist (s. o.), wodurch sich die Anzahl der in Frage kommenden *z*-Parameter reduziert. Da bei dieser Betrachtung die Anordnung der Atome in der *x-y*-Ebene keine Rolle spielt, wird die Anzahl der oben erwähnten Möglichkeiten eingeschränkt. Die Anordnungen IIc und I, IIIa und IIb, III und IIa führen für diesen Fall zum gleichen Ergebnis. So stehen nur folgende drei Fälle zur Erörterung:

A. 8 Zn in allgemeiner Lage.

B. Alle Zn-Atome auf Spiegelebenen.

C. 4 Zn-Atome auf Spiegelebenen und 4 auf Digyren.

Wir berechnen dazu die *F*-Werte der 002-, 004-, 006-Reflexe und vergleichen sie mit den beobachteten *F*-Werten. Nehmen wir an, daß die OH-Gruppen in den Spiegelebenen liegen, so wird der Strukturfaktor  $S(00l)$ :

$$S(00l) = 4F_{As} + 4F_{O_A} + 4F_{O_B} + 4F_{O_H} + 8F_{O_C} \cos 2\pi zl + 8F_{Zn} \cos 2\pi zl.$$

Setzt man in diese Formel als 1. Näherung  $z = \frac{1}{4}$ , dann berechnet man für die drei möglichen Anordnungen folgende *F*-Werte:

Tabelle II.

ber.	$F_{(002)}$	$F_{(004)}$	$F_{(006)}$	$F_{(002)} : F_{(004)} : F_{(006)}$
A	54	283	33	1,6 : 8,5 : 1
B	332	283	191	1,7 : 1,4 : 1
C	133	283	75	1,8 : 3,8 : 1
beob.	1,5	4,4	1	

Aus photometrischem Vergleich der Reflexe (002), (004), (006) ergibt sich das Verhältnis  $F_{(002)} : F_{(004)} : F_{(006)}$  zu 1,5 : 4,4 : 1. Dieses Resultat steht in guter Übereinstimmung mit der Anordnung C und schließt

die beiden anderen Anordnungen aus. Im folgenden werden die auf Spiegelebenen liegenden  $Zn$ -Atome mit  $Zn_1$ , die auf Digyren liegenden mit  $Zn_2$  bezeichnet.

c) Gegenseitige Lage und Orientierung des  $AsO_4$ -Tetraeders und der  $Zn$ -Atome.

Nach dieser Einschränkung der Lage der  $Zn$ -Atome soll eine Stellung der  $AsO_4$ -Tetraeder gefunden werden, welche eine Anordnung der  $O$  um die  $Zn$ -Atome in Übereinstimmung mit der Raumbeanspruchung der einzelnen Atome und ihrer Valenzverteilung nach Pauling zur Folge hat. Dazu betrachten wir eine Projektion der Basis auf die (001)-Ebene der Elementarzelle und speziell eine Viertelmusche dieser Projektion, deren Ecken die Punkte  $00$ ,  $\frac{1}{2}0$ ,  $0\frac{1}{2}$  und  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  bilden. (Die Anordnung der Atome in der ganzen Zelle ergibt sich aus der Anordnung in diesem Viertel durch die Symmetrioperationen der Raumgruppe.) In diesem Bereich muß die Projektion eines  $AsO_4$ -Tetraeders enthalten sein, dessen Ecken, als Zentren der  $O$ -Atome, wegen der vorhandenen Symmetriezentren von den letzteren mindestens einen Abstand von  $1,30 \text{ \AA}$  (Radius der  $O$ -Ionen) haben sollen. Man findet leicht eine Stellung des  $AsO_4$ -Tetraeders, wo die auf Digyren liegenden  $Zn_2$  oktaedrisch von  $O$  und  $OH$  umgeben sind. Ein  $Zn_2$ -Atom in der Höhe  $\frac{1}{4}$  hat als nächst benachbarte zwei  $O_C$  in der Höhe  $\frac{1}{4}$ , zwei  $O_B$  in der Höhe  $0$  bzw.  $\frac{1}{2}$  und zwei  $OH$  in der Höhe  $\frac{1}{2}$  bzw.  $0$ . Die  $ZnO_4(OH)_2$ -Oktaeder liegen übereinander symmetrisch zu der Spiegelebene und berühren sich mit einer gemeinsamen Kante in der Spiegelebene. (Die Kante eines  $[ZnO_6]$ -Oktaeders würde  $2,79 \text{ \AA}$  betragen, so daß die Länge  $6,06 \text{ \AA}$  der  $c$ -Achse für diese Anordnung völlig ausreichend ist.) Für die in Spiegelebenen liegenden  $Zn_1$ -Atome sind zwei Möglichkeiten vorhanden: entweder im Innern des »tetraedrischen« Raumes, der von zwei  $O_C$ -Atomen eines  $AsO_4$ -Tetraeders und zwei  $O_A$ -Atomen zweier benachbarter, zentrosymmetrisch liegender,  $AsO_4$ -Tetraeder gebildet wird, oder in der Mitte einer »trigonalen Bipyramide«, die aus den oben genannten vier  $O$ -Atomen durch Hinzufügung der » $OH$ -Gruppe

Tabelle.III. Vorläufige Atomlagen.

Atom	$x$	$y$	$z$	Symmetrie	Lage
4 $As$	$x_s$	$y_s$	0	$C_s$	(g)
4 $Zn_1$	$x_1$	$y_1$	$\frac{1}{2}$	$C_s$	(g)
4 $Zn_2$	$\frac{1}{2}$	0	$z \sim \frac{1}{4}$	$C_2$	(f)
4 $O_A$	$x_A$	$y_A$	0	$C_s$	(g)
4 $O_B$	$x_B$	$y_B$	0	$C_s$	(g)
8 $O_C$	$x_C$	$y_C$	$z_C \sim \frac{1}{4}$	$C_1$	(h)
4 $OH$	$x$	$y$	$\frac{1}{2}$	$C_s$	(g)



als fünfte Ecke« entsteht. Welche Lage zutrifft, wird bei der Bestimmung der Parameter entschieden.

Die obige Diskussion macht allein auf Grund von strukturtheoretischen Betrachtungen einen Gitterbau des Adamins wahrscheinlich, der dem des Andalusit ähnlich ist<sup>1)</sup>. Die vorläufigen Atomlagen sind also die in der vorstehenden Tabelle III angegebenen; danach sind 14 Parameter zu bestimmen.

### 6. Messung der Intensitäten und Bestimmung der $F$ -Werte der Interferenzen.

Die für die beobachteten  $F$ -Werte angegebenen Zahlen sind relative Werte, die auf photometrischem Wege bestimmt wurden. Mit einer rotierenden sensitometrischen Scheibe wurden mittels  $Co-K$ -Strahlung eine Anzahl von Schwärzungskeilen auf Agfa-Laue-Film unter Anwendung von verschiedenen Belichtungszeiten hergestellt, wobei die Aufnahmebedingungen genau dieselben waren wie bei den Röntgendiagrammen. Diese Keile wurden mit Hilfe eines Zeiß-Photometers photometriert<sup>2)</sup> und eine Schwärzungskurve mit den Belichtungszeiten als Abzissen ermittelt. Die Kurve läuft gradlinig von der Schwärzung 0 bis 1,2. Außerdem wurde eine Schwärzungsskala auf einem Filmstreifen hergestellt, dessen 33 Stufen mit dem registrierenden Photometer photometriert, einen Schwärzungsbereich von 0,028 bis 1,33 umfaßten<sup>3)</sup>. Die absolute Schwärzung aller ziemlich scharfen und einheitlichen Röntgenreflexe der Diagramme wurde durch Vergleich mit den Stufen dieser Skala ermittelt und davon unter Anwendung der Schwärzungsskala die relativen Intensitäten der Reflexe und die entsprechenden  $F$ -Werte ermittelt. Für alle genügend starken  $K_\alpha$ -Reflexe wurden in gleicher Weise die achtmal schwächeren  $Co-K_\beta$ -Reflexe vermessen und die Ergebnisse in dieser Weise gegenseitig kontrolliert. Bei Ebenen, deren  $K_\alpha$ -Interferenzen eine Schwärzung über 1,2 hatten — und folglich über den gradlinigen Teil der Kurve hinausfielen —, wurde die Intensität rechnerisch aus der Schwärzung des zugehörigen  $K_\beta$ -Reflexes ermittelt auf Grund der Formel

$$I_\alpha = I_\beta \cdot 10,7 \frac{P_\alpha}{P_\beta} \cdot (P_\alpha \text{ und } P_\beta \text{ sind die Werte des Faktors } \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \text{ für entspre-}$$

chende Reflexe der  $K_\alpha$ - und  $K_\beta$ -Strahlung.) Um vergleichbare  $F$ -Werte zu bekommen, wurden alle beobachteten  $F$ -Werte mit einem Proportionalitätsfaktor multipliziert, der aus der Betrachtung bestimmter schwacher Reflexe erhalten wurde, welche sich bei kleinen Änderungen der Atomkoordinaten als relativ unempfindlich erwiesen.

### 7. Parameterbestimmung.

Es wurde zuerst versucht, die  $x$ - und  $y$ -Koordinaten der Atome in einer Projektion auf (001) zu ermitteln, für welche nur die Lage der

1) Z. Kristallogr. 80 (1934) 428.

2) Lichtelektrisches Spektrallinien-Photometer der Fa. C. Zeiß, Jena, von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft Prof. Dr. Schiebold leihweise überlassen, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

3) Die Photometerkurven wurden entgegenkommenderweise von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt hergestellt.

$Zn_2$ -Atome fest ist; es waren also die 12  $x, y$ -Parameter der übrigen Atome nach Tab. III zu bestimmen. Als experimentelles Material dazu dienten über 50 Interferenzen von  $(hk0)$ -Ebenen, die auf Röntgengoniometeraufnahmen der Äquatorschichtlinie bei Drehung um die  $c$ -Achse auftraten. Die Intensitäten der Reflexe wurden geschätzt und mit den berechneten Intensitäten für die verschiedenen möglichen Lagen der Atome verglichen. Die atomaren Streuvermögen wurden den Tabellen von James und Brindley sowie von Thomas-Fermi entnommen<sup>1)</sup>.

Eine erste Einschränkung der Lage der  $As$ - und  $Zn$ -Atome war mittels der Intensitäten der Reflexe 220, 440, 080 und 800 möglich, welche so stark sind, daß die von  $As$ - und  $Zn_1$ -Atomen erzeugten Streuwellen sich nicht in Phasendifferenz zu denen der  $Zn_2$ -Atome befinden können. Auf Grund dieser Tatsache wurde auf der Projektion für die Lage der  $As$ - und  $Zn$ -Atome je ein quadratischer Bereich von ungefähr  $(20^\circ)^2$  bestimmt, dessen Grenzen nicht überschritten werden durften. Ebenso wurde für die  $O$ -Atome auf Grund von geometrischen Betrachtungen ein größeres Gebiet von  $(50^\circ)^2$  festgelegt. Innerhalb dieser Gebiete sollten alle möglichen Kombinationen der Atomlagen untersucht werden. Zum Vergleich wurden zunächst zweckmäßig die sehr schwachen und die abwesenden Reflexe verwendet, für welche die Extinktion keine störende Rolle spielt. Von 54  $hk0$ -Reflexen, die — natürlich mit Ausnahme aller nach der Raumgruppensymmetrie von  $V_h^{12}$  ausgelöschten — auf den Diagrammen vorhanden sein sollten, treten 14 außerordentlich schwach oder überhaupt nicht auf. Es wurde für die  $F$ -Werte solcher Reflexe der Wert 25 willkürlich als ein Maximum angenommen<sup>2)</sup>, der bei Anwendung der »trial and error«-Methode nicht überschritten werden sollte. Nachdem in dieser Weise die Parameter bereits sehr weitgehend eingengt werden konnten, wurden alle  $(0kl)$ -,  $(k0l)$ - und  $(hk0)$ -Reflexe geprüft, um die endgültigen Parameterwerte auch für die  $z$ -Parameter zu erhalten.

Die beste Übereinstimmung wurde durch folgende Kombination von Atomkoordinaten erreicht (s. Tabelle IV).

Den Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Reflexen für die angenommenen Koordinaten zeigen die Tabellen V—VII und die Kurven.

1) Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen II. Bd. Berlin 1935, Gebr. Borntraeger.

2) Nach Vergleich mit entsprechenden Angaben in der Literatur, z. B. Warren, B., and Bragg, W. L., Z. Kristallogr. **69** (1929) 168.

Tab. IV. Endgültige Parameternach der trial and error-Methode.

Atom	$2\pi x$	$2\pi y$	$2\pi z$	$x/a$	$y/b$	$z/c$
As	88°	88°	0°	0,244	0,244	0
Zn <sub>1</sub>	133	130	180	0,369	0,361	0,50
Zn <sub>2</sub>	180	0	90	0,50	0	0,25
O <sub>A</sub>	38	42	0	0,105	0,116	0
O <sub>B</sub>	145	50	0	0,403	0,139	0
OH	145	50	180	0,403	0,139	0,50
O <sub>C</sub>	85	130	90	0,236	0,361	0,25

Tabelle V.

Röntgengoniometeraufnahme der Äquatorlinie um die c-Achse.

Reflexe $hk0$	$ F(hk0) $ beob.	$F(hk0)$ berech.	Reflexe $hk0$	$ F(hk0) $ beob.	$F(hk0)$ berech.	Reflexe $hk0$	$ F(hk0) $ beob.	$F(hk0)$ berech.
			430	0	+ 14			
110	31	— 81	150	107	— 93	710	0	— 12
020	20	— 20	510	95	— 114	550	36	— 41
200	25	— 50	250	80	— 93	460	21	— 25
120	80	+ 71	520	35	— 31	640	0	+ 21
210	37	+ 86	440	251	+ 222	270	15	— 6
220	190	+ 209	350	43	— 49	720	0	— 14
130	112	— 116	530	23	— 31	370	85	— 88
310	64	— 131	060	22	+ 47	730	119	— 128
230	36	+ 46	600	28	— 40	560	18	+ 13
320	19	— 36	160	62	— 65	650	51	+ 56
040	0	+ 2	610	54	— 92	080	227	+ 190
400	62	+ 80	260	149	+ 119	800	172	+ 190
140	0	— 18	620	138	+ 130	180	54	+ 49
410	0	+ 25	450	15	— 3	810	14	+ 28
330	27	— 38	540	22	+ 23	280	26	— 16
240	0	+ 22	360	11	+ 29	820	14	— 14
420	0	+ 1	630	30	— 22	660	131	+ 126
340	0	— 13	170	40	— 37			

Tabelle VI.

Röntgengoniometeraufnahme der Äquatorlinie um die b-Achse.

Reflexe $h0l$	$ F(h0l) $ beob.	$F(h0l)$ berech.	Reflexe $h0l$	$ F(h0l) $ beob.	$F(h0l)$ berech.	Reflexe $h0l$	$ F(h0l) $ beob.	$F(h0l)$ berech.
101	99	+ 102	402	122	— 106	602	114	— 128
200	30	— 50	303	74	— 69	404	66	+ 65
002	110	+ 133	501	26	— 42	105	51	+ 52
301	72	— 85	004	316	+ 286	701	36	+ 31
202	123	+ 127	204	25	— 26	305	54	— 54
400	62	+ 80	600	28	— 40	703	37	+ 29
103	53	+ 64	503	38	— 35			

Die gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten  $F$ -Werten wird durch die gezeichneten Kurven illustriert, deren Verlauf im ganzen sehr ähnlich ist (Fig. 1). Stärkere Abweichungen wurden nur bei

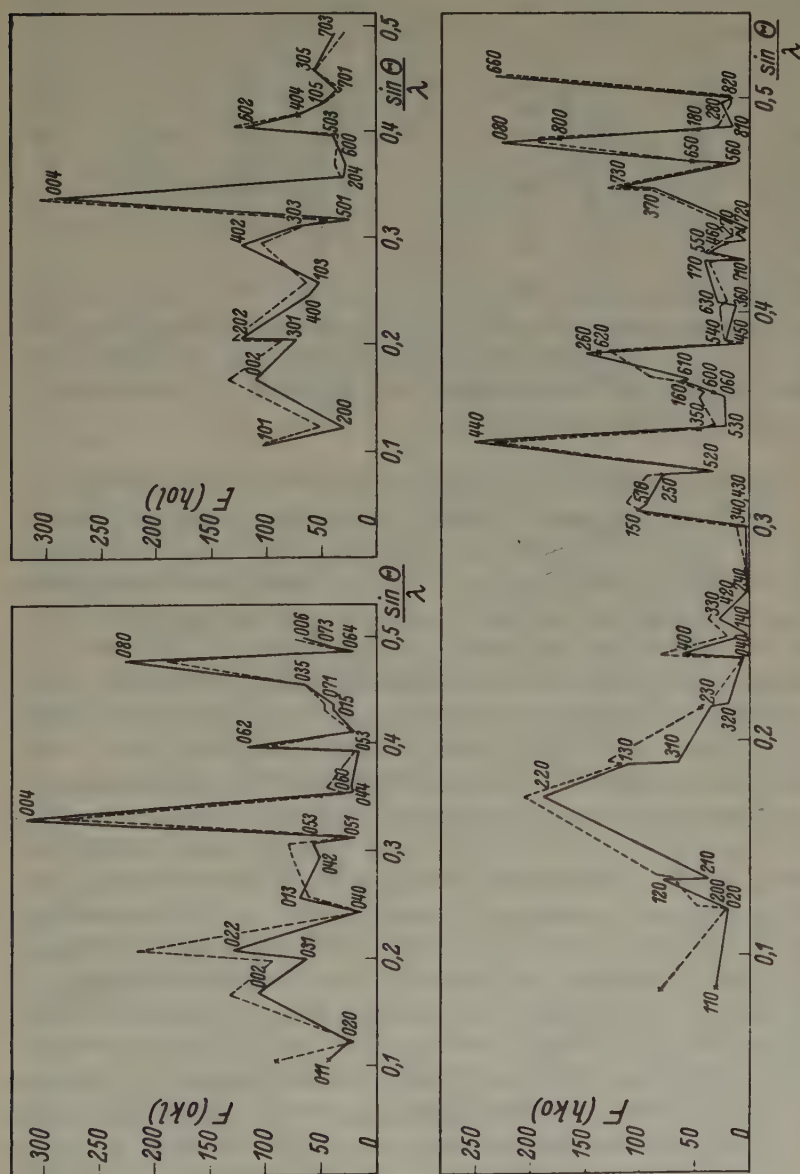


Fig. 1. Vergleich der berechneten (-----) und der beobachteten (—)  $F$ -Werte.



Tabelle VII. Röntgengoniometeraufnahme der Äquatorlinie  
um die  $a$ -Achse.

Reflexe $0kl$	$ F(0kl) $ beob.	$F(0kl)$ berech.	Reflexe $0kl$	$ F(0kl) $ beob.	$F(0kl)$ berech.	Reflexe $0kl$	$ F(0kl) $ beob.	$F(0kl)$ berech.
011	43	+ 93	033	57	— 80	045	40	+ 49
020	20	— 20	051	20	+ 23	071	40	+ 47
002	110	+ 133	004	316	+ 286	035	64	— 63
031	63	— 95	024	22	+ 28	080	205	+ 190
022	96	— 128	060	22	+ 47	064	23	+ 37
040	~0	+ 2	053	18	— 20	073	42	+ 43
013	69	+ 60	062	117	— 104	006	69	+ 75
042	52	— 77	044	22	— 23			

den Reflexen (110) (210) (310) (510) beobachtet, welche sich aber nicht durch Änderung der Atomkoordinaten aufheben lassen. Diese Abweichungen lassen sich mit großer Wahrscheinlichkeit teils auf Extinktions-effekte, teils auf die Unregelmäßigkeit der äußeren Form der abgeschnittenen Kristallstücke zurückführen.

### 8. Zweidimensionale Fourier-Synthese der Elektronendichte.

Um die so erhaltenen Resultate zu kontrollieren, wurde auf Hinweis von Prof. Dr. E. Schiebold eine zweidimensionale Fourier-Synthese der Projektion der Elektronendichte auf die Ebene (001) durchgeführt. Dazu dienten die beobachteten relativen  $F_{(hko)}$ -Werte, deren Vorzeichen den nach obigem auf rechnerischem Wege bestimmten  $F$ -Werten entnommen wurde. Wegen der beschränkten Anzahl der mit  $Co-K$ -Strahlung zur Verfügung stehenden  $F$ -Werte mußten die Fourier-Reihen relativ früh abgebrochen werden, obgleich manche letzten Glieder noch einen hohen Wert hatten; es waren also starke Diffraktionseffekte zu erwarten. Da beim Korrigieren dieser Diffraktionsfehler durch eine künstlich erzwungene Konvergenz der Fourier-Reihen die Lage der Atomzentren weniger ausgeprägt würde — ähnlich wie bei Betrachtung des Kristallgitters bei höherer Temperatur infolge größerer Amplituden der Wärmeschwingungen —, wurde es vorgezogen, die Fourier-Synthese ohne Anwendung einer solchen künstlichen Reduktion der letzten Glieder durchzuführen, um eine zu starke Verschmierung des Projektionsbildes zu vermeiden. Für die Rechnung wurde die Methode von Beevers and Lipson<sup>1)</sup> angewendet. Die Projektion in Tab. VIII stellt das Ergebnis der Fourier-Synthese dar und bestätigt auf vollkommen unabhängigem Wege die aus struktureometrischen Betrachtungen hergeleitete und mit Hilfe der »trial and error«

1) Phil. Mag. 17 (1934) 855.

Tabelle VIII. Fourier-Synthese der Elektronendichte in der Projektion auf (001)  $\sum F_{(hko)} \cos 2\pi \left( \frac{hx}{a} + \frac{k\psi}{b} \right) \times 10^{-1}$ .

$\frac{2\pi x}{2\pi y}$	$\frac{2\pi y}{2\pi x}$	0°	7,5°	15°	22,5°	30°	37,5°	45°	52,5°	60°	67,5°	75°	82,5°	90°	97,5°	105°	112,5°	120°	127,5°	135°	142,5°	150°	157,5°	165°	172,5°	180°
0°	142	118	64	10	15	10	43	35	50	57	52	36	10	3	14	60	99	94	34	27	3	157	418	665	767	
7,5	118	84	50	10	4	6	20	62	54	22	19	10	6	17	6	30	62	16	4	64	48	94	330	568	655	
15	54	38	17	7	16	29	28	6	16	13	3	3	6	22	33	24	6	4	42	88	89	0	164	317	404	
22,5	24	23	22	33	53	59	34	17	64	73	35	3	26	15	8	19	8	9	4	42	78	68	8	67	103	
30	18	27	39	64	95	114	90	29	31	27	16	40	74	54	16	5	14	54	75	50	5	56	72	68	65	
37,5	39	52	61	83	121	153	148	400	35	0	13	51	73	56	21	9	43	106	152	145	88	12	48	79	88	
45	67	73	60	84	142	168	140	77	20	0	10	49	6	14	8	40	122	181	188	140	72	16	42	18	48	
52,5	83	78	37	40	83	137	136	63	32	48	54	36	52	59	21	9	82	144	156	136	82	73	46	48	58	
60	82	70	13	33	20	38	83	73	15	50	84	69	46	41	54	57	30	20	75	93	75	50	40	47	58	
67,5	71	6	9	35	24	21	50	30	21	56	36	25	78	80	35	17	35	16	19	38	30	15	9	14	20	
75	54	5	16	0	4	55	43	15	25	7	83	208	290	274	174	58	15	28	4	16	15	26	4	12	19	
82,5	28	28	27	42	77	95	69	15	6	60	214	385	475	427	291	86	7	34	12	22	27	19	2	17	27	
90	4	4	13	55	92	98	58	2	4	92	233	450	524	447	266	78	36	56	24	10	20	13	6	0	4	
97,5	27	24	10	26	54	58	11	32	26	73	235	377	411	314	143	6	74	62	27	5	11	18	6	14	28	
105	19	21	15	6	11	15	4	61	51	35	145	228	219	120	5	73	71	18	20	9	12	58	29	23	54	
112,5	20	15	6	2	2	3	25	40	26	55	88	110	80	17	75	80	32	120	140	72	22	73	46	24	71	
120	58	54	42	33	38	56	19	20	32	64	95	77	34	44	48	38	172	295	296	194	56	37	35	51	82	
127,5	48	48	48	56	70	80	84	82	91	112	126	128	60	12	24	133	272	435	441	302	136	14	8	38	83	
135	13	13	6	41	75	103	110	102	102	102	122	148	158	114	69	70	152	288	405	426	334	184	61	15	39	67
142,5	88	90	58	15	23	77	87	74	64	80	116	170	124	77	47	67	167	266	308	262	162	66	18	19	39	
150	65	73	70	82	16	34	58	42	15	11	43	84	87	49	40	36	12	55	81	120	87	44	18	15	48	
157,5	103	79	20	29	32	6	23	24	9	0	16	41	28	7	45	85	81	46	3	16	12	4	7	16	24	
165	404	357	206	60	17	16	20	40	27	61	6	10	29	27	3	27	41	37	27	23	20	8	16	42	51	
172,5	655	572	359	137	6	7	47	92	90	52	16	8	20	36	37	50	14	18	18	30	24	4	54	102	119	
180	767	665	418	157	3	27	34	93	98	60	15	3	10	35	52	57	50	36	13	10	15	40	64	118	442	

Methode geprüfte Atomanordnung (Fig. 2). Die Lage der schweren Atome wird durch starke Konturen bezeichnet, die von breiten Diffraktionshöfen umgeben sind. Trotz des starken Einflusses dieser Diffraktionseffekte auf die Verteilung der Elektronendichte sind auch die Lagen der leichten Atome

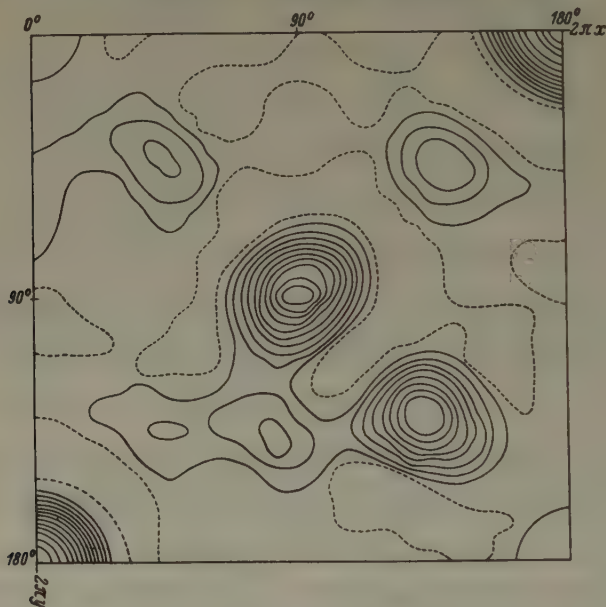


Fig. 2.

Fouriersynthese der Elektronendichte in der Projektion auf (001).

deutlich ausgeprägt. Wie aus folgender Tabelle IX ersichtlich, stimmen die nach der Fourier-Synthese ermittelten  $x$ ,  $y$ -Atomkoordinaten gut mit den nach der »trial and error«-Methode bestimmten überein. Daneben

Tabelle IX.

	Adamin					Andalusit			
	Fourier-Synthese		»Trial and error«			nach Taylor			
	$2\pi x$	$2\pi y$	$2\pi x$	$2\pi y$	$2\pi z$	$2\pi x$	$2\pi y$	$2\pi z$	
$As$	$90^\circ$	$89^\circ$	$88^\circ$	$88^\circ$	$0^\circ$	$Si$	$100^\circ$	$90^\circ$	$0^\circ$
$Zn_1$	133	130	133	130	180	$Al_{II}$	135	130	180
$Zn_2$	180	0	180	0	90	$Al_I$	180	0	90
$O_A$	43	42	38	42	0	$O_C$	40	35	0
$O_B$	144	45	145	50	0	$O_B$	165	60	0
$OH$	144	45	145	50	180	$O_A$	148	50	180
$O_C$	80	136	85	130	90	$O_D$	90	130	90

sind die entsprechenden Koordinaten im Andalusitgitter nach Taylor<sup>1)</sup> für dieselbe Lage der Koordinatenachsen angegeben.

Bei einer Berechnung der  $F$ -Werte der  $hk0$ -Reflexe der durch die Fourier-Synthese ermittelten  $x$ - und  $y$ -Koordinaten wurde im ganzen keine wesentliche Änderung bemerkt. Bei einigen Reflexen wurde die Übereinstimmung besser, bei anderen traten kleine Abweichungen auf.

### 9. Diskussion der Struktur.

Die Struktur ist projektionsmäßig in der Fig. 3 dargestellt. Sie enthält als Koordinationspolyeder nahezu reguläre  $[AsO_4]$ -Tetraeder, nahezu reguläre »Oktaeder« von  $[ZnO_4OH_2]$  um die  $Zn_2$ -Atome und je zwei »pseudo-

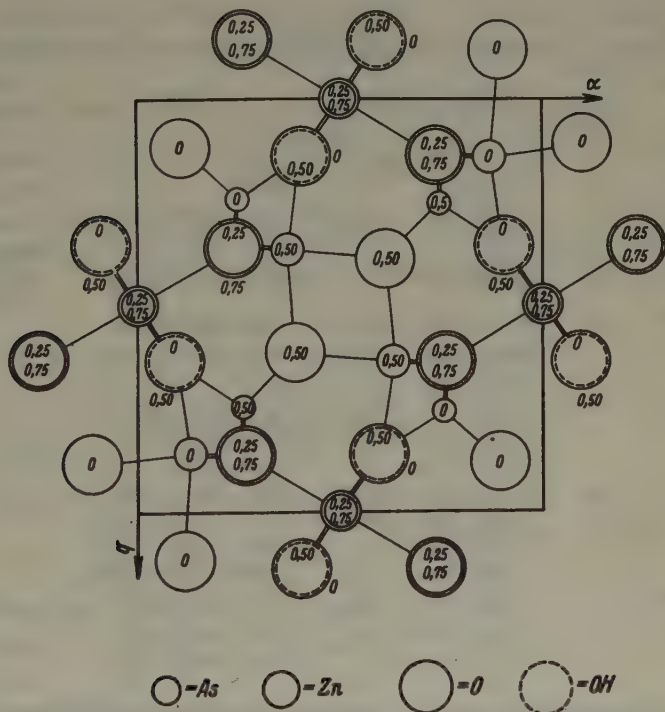


Fig. 3. Projektion des Gitters von Adamin auf  $\{001\}$ .

trigonale Bipyramiden«  $[ZnO_4OH]$ , deren eine Spitze von  $O_A$ , die andere von  $OH$  gebildet wird, in ungefähr gleichem Abstände um die  $Zn_1$ -Atome, im Prinzip ähnlich wie die Baugruppen  $[SiO_4]$ ,  $[AlO_6]$  und  $[AlO_5]$  im Andalusit.

1) Z. Kristallogr. 80 (1931) 428.



Die  $[ZnO_4(OH)_2]$ -»Oktaeder« haben je zwei gegenüberliegende Kanten mit ihren Nachbarn gemeinsam und bilden Ketten parallel zur  $c$ -Achse, je zwei  $[ZnO_4(OH)]$ -»Polyeder« bilden mit Bezug auf die im Schwerpunkt hindurchgelegte vertikale Digyre  $\parallel c$  eine komplexe Baugruppe  $[Zn_2O_6(OH)_2]$  ähnlich wie die Baugruppe  $[Al_2O_3]$  im Andalusit<sup>1)</sup>. Sauerstoff-Koordinationspolyeder mit ungleicher Koordinationszahl haben gemeinsame Ecken. Die Nachbarschaftsverhältnisse sind aus Tab. X im einzelnen zu erkennen, wobei  $a$  die Kante eines  $[AsO_4]$ -Tetraeders,  $b$  diejenige eines  $[ZnO_4(OH)_2]$  Oktaeders,  $c$  die Kante einer  $[ZnO_4OH]$ -Bipyramide,  $d$  die gemeinsame Kante zweier  $[ZnO_4(OH)_2]$ -Oktaeder,  $e$  diejenige zweier  $[ZnO_4OH]$ -Bipyramiden bedeutet.

Tabelle X.

Atomart	Atom-symmetrie	Nächste Nachbarn	Abstand	Konfiguration
$As^{5+}$	$C_3$	1 $O_A$ , 1 $O_B$ , 2 $O_C$ , (1 $OH$ ).	1,59; 1,59; 1,81; (3,01).	deformiertes Tetraeder
$Zn_1^{2+}$	$C_3$	2 $O_C$ , 1 $OH$ , 1 $O_A$ , 1 $O_A$ .	1,84; 1,91; 1,99; 2,19.	trigonale Bipyramide
$Zn_2^{2+}$	$C_2$	2 $O_B$ , 2 $OH$ , 2 $O_C$ .	2,08; 2,08; 2,29.	fast regul. Oktaeder
$O_A^{2-}$	$C_3$	1 $As$ , 1 $Zn_1$ , 1 $Zn_2$ , 1 $O_B$ , 1 $O_A$ , 1 $OH$ , 2 $O_C$ , 2 $O_C$ .	1,59; 1,99; 2,19; 2,48 <sup>a</sup> ; 2,65 <sup>e</sup> ; 2,68 <sup>c</sup> ; 2,79 <sup>a</sup> ; 2,96 <sup>c</sup> .	
$O_B^{2-}$	$C_3$	1 $As$ , 2 $Zn_2$ , 1 $O_A$ , 2 $O_C$ , 1 $O_B$ , 1 $OH$ , 2 $O_C$ , 2 $O_C$ .	1,59; 2,08; 2,48 <sup>a</sup> ; 2,79 <sup>c</sup> ; 2,86 <sup>d</sup> ; 3,03 <sup>b</sup> ; 3,04 <sup>b</sup> ; 3,16 <sup>b</sup> .	
$O_C^{2-}$	$C_1$	1 $As$ , 1 $Zn_1$ , 1 $Zn_2$ , 1 $O_A$ , 1 $O_B$ , 1 $OH$ , 1 $O_A$ , 2 $O_C$ , 1 $O_B$ , 1 $OH$ , 1 $O_B$ , 1 $OH$ .	1,81; 1,84; 2,29; 2,79 <sup>a</sup> ; 2,79 <sup>a</sup> ; 2,79 <sup>c</sup> ; 2,96 <sup>c</sup> ; 3,03 <sup>a</sup> ; 3,04 <sup>b</sup> ; 3,04 <sup>b</sup> ; 3,16 <sup>b</sup> ; 3,16 <sup>b</sup> .	
$OH^{1-}$	$C_3$	1 $Zn_1$ , 2 $Zn_2$ , 1 $O_A$ , 2 $O_C$ , 1 $OH$ , 1 $As$ , 1 $O_B$ , 2 $O_C$ , 2 $O_C$ .	1,91; 2,08; 2,68 <sup>c</sup> ; 2,79 <sup>c</sup> ; 2,86 <sup>d</sup> ; 3,01; 3,03 <sup>b</sup> ; 3,04 <sup>b</sup> ; 3,16 <sup>b</sup> .	

Jedes  $As$ -Atom hat außer den 4 unmittelbaren  $O$ -Nachbarn in der mittleren Entfernung von 1,6—1,8 Å noch je 1  $OH$  im Abstand 3,00 Å. Die elektrostatische Valenzberechnung nach Pauling ergibt bei Annahme „exakter“ Ionen und für die „Bindung“  $As^{+5} - O^{-2} = \frac{5}{4}$ ,  $Zn_2^{+2} - O^{-2} = \frac{1}{3}$ ,  $Zn_1^{+2} - O$  bzw.  $Zn_1^{+2} - OH^{-1} = \frac{2}{5}$ , also für  $O_A$ :  $\frac{5}{4} + \frac{1}{5} = \frac{11}{20} = 2,05 \sim 2$ ; für  $O_B$ :  $\frac{5}{4} + \frac{1}{6} = \frac{16}{12} = 1,92 \sim 2$ ; für  $O_C$ :  $\frac{5}{4} + \frac{2}{5} + \frac{1}{3} = \frac{119}{60} = 1,98 \sim 2$ .

1) Vgl. Strukturbericht Band II, 1928—1932. Seite 110.

d. h. für alle *O*-Atome sehr nahe dem Mittelwert 2 (volle Absättigung); für *OH* folgt:  $\frac{2}{8} + \frac{2}{8} = \frac{1}{2} = 1,07 \sim 1$ , also nahezu 1, wie es sein muß. Es scheint daher die Bindung *As*—*OH* (Abstand 3,04 Å) sehr schwach zu sein, wenn überhaupt vorhanden; die Absättigung ist im ganzen besser wie in der von Taylor angegebenen Andalusitstruktur, wo größere Abweichungen vom Mittelwert 2 auftreten. (Das *H*-Proton könnte etwas vom *O* weggerückt sein, im Sinne einer Verschiebung in Richtung auf *As*).

### Vergleich der Struktur mit einigen physikalischen Eigenschaften.

Gewisse physikalische Eigenschaften der Mineralien: Andalusit, Adamin, Libethenit ( $\text{Cu}(\text{CuOH})\text{PO}_4$ ) und Olivenit ( $\text{Cu}(\text{CuOH})\text{AsO}_4$ ) lassen sich an Hand der Gitterstruktur erklären. In Tab. XI sind einige physikalische und optische Eigenschaften dieser Mineralien zusammengestellt.

Wie zu erwarten war, nimmt die Härte mit abnehmenden Atom-

Tabelle XI.

	Andalusit $\text{Al}(\text{AlO})\text{SiO}_4$	Adamin $\text{Zn}(\text{ZnOH})\text{AsO}_4$	Libethenit $\text{Cu}(\text{CuOH})\text{PO}_4$	Olivenit $\text{Cu}(\text{CuOH})\text{AsO}_4$
Achsenverh.	0,98613 : 1 : 0,70238	0,9770 : 1 : 0,7124	0,960 : 1 : 0,703	0,9396 : 1 : 0,6726
Größe d. Zelle	$a = 7,76 \text{ Å};$ $b = 7,90 \text{ Å};$ $c = 5,56 \text{ Å}$	$a = 8,31 \text{ Å};$ $b = 8,51 \text{ Å};$ $c = 6,06 \text{ Å}$	$a = 8,08 \text{ Å};$ $b = 8,43 \text{ Å};$ $c = 5,90 \text{ Å}^1)$	?
Härte n. Mohs	7	$3\frac{1}{2}$	4	3
Spaltbarkeit	{110} s. deutl. {100} unvoll- {010} kommen	{101} sehr gut	{100} unvoll- {010} kommen	{011} undeut- {110} lich
Opt. Achsenebene	{010}	{001}	{001}	{001}
Spitz. Bisec.	$n_x = c$	$n_y = b$	$n_x = b$	$n_y = a$
Opt. Char.	—	+ (auch —)	—	±
$n_x$	1,632	1,708	1,704	1,772
$n_\beta$	1,638	1,734	1,743	1,810
$n_y$	1,643	1,758	1,784	1,863
Max. D.B.	0,011	0,050	0,080	0,091
$n_y - n_x$				

1) Nach Strunz, H., Z. Kristallogr. 94 (1936) 60.

abständen und zunehmenden Atom- bzw. Ionen-Bindungen zu. Sie ist am größten bei Andalusit, wo die Atomabstände am kleinsten und die Wertigkeit des Metallions am höchsten ist. Hinsichtlich der Spaltbarkeit dagegen verhalten sich diese Mineralien trotz der grundsätzlich gleichen Struktur verschieden. Um diese Abweichungen zu erklären, wurde der relative Widerstand gegen Trennung von Bindungen (für die drei pinakoidalen und die drei prismatischen Flächen) berechnet unter der Annahme, daß die stärkeren Bindungen  $As-O$  bzw.  $Si-O$  und damit die »tetraedrische Konfiguration«  $[AsO_4]$  bzw.  $[SiO_4]$  erhalten bleibt<sup>1)</sup>. In der Tab. XII sind die Resultate für Andalusit, Libethenit und Adamin angegeben.

Tabelle XII.

Ebene	Andalusit		Libethenit		Adamin	
	Elementar- fläche in Å <sup>2</sup>	Valenz pro 100 Å <sup>2</sup>	Elementar- fläche in Å <sup>2</sup>	Valenz pro 100 Å <sup>2</sup>	Elementar- fläche in Å <sup>2</sup>	Valenz pro 100 Å <sup>2</sup>
{100}	43,9	7,29	49,74	4,28	51,62	4,13
{010}	43,2	7,4	47,67	4,47	50,36	4,23
{001}	61,3	7,0	68,11	4,30	70,72	4,14
{011}	74,96	7,47	83,14	4,46	86,82	4,27
{101}	75,41	5,57	84,34	3,31	87,53	3,20
{110}	61,57	7,14	68,85	4,25	72,10	4,06

Nach dieser Tabelle sind die Bindungskräfte (ausgedrückt durch die Zahl und Stärke der Bindungen  $Zn-O$ ,  $Al-O$ ,  $Cu-O$  usw. pro Flächeneinheit) bei allen drei Mineralien quer zu der Fläche {101} am schwächsten. Diese Fläche wäre also bei der vorliegenden Struktur als Spaltfläche zu erwarten. Der Adamin spaltet tatsächlich sehr gut nach {101}, verhält sich also in dieser Hinsicht übereinstimmend mit der ermittelten Struktur. Die anderen Mineralien spalten dagegen verschieden. Eine mögliche Ursache dieser Abweichung kann in der Art der Bindungskräfte zwischen den Bausteinen des Gitters gefunden werden. Die Berechnung wurde hier nämlich unter Annahme einer vollständigen Ionisation der Gitteratome entsprechend den Paulingschen Regeln durchgeführt. Es ist aber aus zahlreichen Arbeiten der Bragg'schen Schule bekannt, daß z. B. bei den Silikaten das  $Si$ -Atom im Gitter nur teilweise ionisiert ist. Es ist daher möglich, daß im vorliegenden Falle ein Übergang von Ionen zu homöopolarer Bindung eintritt, der die Abweichungen verursacht. Bemerkenswert ist, daß sowohl Andalusit wie Libethenit eine identische, jedoch unvollkommene Spaltbarkeit nach {100} und {010}

<sup>1)</sup> Schiebold, E., »Kristallstruktur der Silikate«. *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* 1932/1933.

aufweisen, was in der stärkeren Tendenz des kleineren *P*-Atoms zu homöopolarer Bindung gegenüber dem *As*-Atom (ähnlich wie beim *Si*-Atom) begründet sein könnte<sup>1)</sup>.

Bei Betrachtung der optischen Daten tritt ebenfalls eine Gesetzmäßigkeit zutage. Bei allen drei Mineralien der Adaminreihe tritt als Ebene der optischen Achsen die {001}-Fläche auf. Das steht in engem Zusammenhang mit der starken Polarisierbarkeit der *OH*-Gruppe, die, zusammen mit den nächsten ebenfalls stärker polarisierbaren  $Zn_2$  bzw. *Cu*- bzw. polarisierenden *As*- und *P*-Atomen in der Spiegelebene {001} liegt<sup>2)</sup>. Demgemäß ist die maximale optische Anisotropie ( $n_\alpha$  und  $n_\gamma$ , Achsen der Indikatrix) in dieser Ebene lokalisiert und die Doppelbrechung  $n_\gamma - n_\alpha$  ist stark. Beim Andalusit dagegen, wo die *OH*-Gruppe fehlt, ist die Doppelbrechung geringer. In Übereinstimmung hiermit ist auch die mittlere Brechung bei den (*OH*)-haltigen Mineralien wegen der hohen Ionenrefraktion von *OH* größer als bei Andalusit.

Während der Ausführung dieser Arbeit ist eine Veröffentlichung von H. Strunz<sup>3)</sup> erschienen, in welcher die kristallographischen und chemischen Analogien zwischen Adamin und Libethenit einerseits, Andalusit andererseits festgestellt werden, die auf eine Isotypie dieser Mineralien hindeuten. Es wurde von Strunz versucht, diese Isotypie auf röntgenographischem Wege zu bestätigen. Auf Grund von Schwenk- und Debyeaufnahmen wurden die Dimensionen der Elementarzelle bestimmt und gefunden, daß alle drei Mineralien zu derselben Raumgruppe ( $V_h^{12}$ ) gehören, was hinsichtlich Adamin durch vorliegende Arbeit bestätigt wird. Eine vollständige Strukturanalyse wurde in der zitierten Arbeit jedoch nicht durchgeführt, da die Schwenkaufnahmen zur Bestimmung der Intensitäten nicht geeignet waren, wie auch die Debyeaufnahmen, bei welchen wegen der verhältnismäßig niedrigen Symmetrie und des pseudotetragonalen Typus dieser Mineralien viele Reflexe aufeinanderfallen, wodurch eine fehlerfreie Indizierung der vorhandenen Reflexe nicht möglich war.

### Zusammenfassung.

An Hand von röntgenographischen Untersuchungen wurde die vollständige Struktur von Adamin  $Zn(ZnOH)AsO_4$  bestimmt. Die Raumgruppe ist  $V_h^{12}$ , die Dimensionen der Elementarzelle sind  $a = 8,31 \text{ \AA}$ ;  $b = 8,51 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,06 \text{ \AA}$ . Es sind 4 Moleküle  $Zn(ZnOH)AsO_4$  im Elementarkörper enthalten.

Die Struktur ist derjenigen von Andalusit ähnlich. Es sind im Gitter [*AsO*<sub>4</sub>]-Baugruppen als leicht deformierte Tetraeder, (*ZnO*<sub>4</sub>*OH*)-Baugruppen

1) Dies kommt z. B. in den Strukturen der entsprechenden »metallischen« Modifikationen von *P*, *As*, *Sb*, *Bi* zum Ausdruck.

2) Vgl. den optischen Einfluß der *OH*-Gruppe bei der Reihe des Bruzit nach Wooster. Z. Kristallogr. 80 (1931) 496.

3) Z. Kristallogr. 94 (1936) 60.



pen in Form zweier trigonaler Pyramiden mit gemeinsamer Basis und  $[ZnO_4(OH)_2]$ -Baugruppen als leicht deformierte Oktaeder vorhanden. Eine Reihe von physikalischen Eigenschaften des Minerals Adamin kann mit dieser Struktur qualitativ in Übereinstimmung gebracht werden.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Physikalisch-chemischen Abteilung des Mineralogischen Instituts der Universität Leipzig ausgeführt. Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Schiebold, bin ich für seine Anleitung und wertvolle Hilfe bei der Arbeit zu großem Danke verpflichtet.

Dank schulde ich auch dem Direktor des Mineralogischen Instituts, Herrn Prof. Dr. K. H. Scheumann, für die mir im Institut gewährte Gastfreundschaft.

Eingegangen den 3. März 1937.

---

# The Crystal Structures of the Mercury *n*-alkyl Mercaptides.

By A. F. Wells in Cambridge.

## Introduction.

The object in investigating these compounds was to establish the spatial arrangement of two groups attached to a mercury atom by covalent bonds. In mercuric chloride, which forms a molecular lattice, the two *Hg-Cl* bonds have been shown to be colinear (1). Very few 2-covalent metallic compounds have been studied by means of X-rays, and although the chemical formulae of many such compounds appear to indicate that the metal atom is 2-covalent it is evident that in certain cases 2-covalency is not the most stable electronic state. In the case of triethylarsine cuprous iodide it is found that a complex four-fold molecule  $(Et_3As)_4Cu_4I_4$  is a more stable arrangement than the simple molecule  $(C_2H_5)_3As \cdot CuI$  (2). In the case of the mercaptides also, while the mercury derivatives are genuine 2-covalent compounds and show normal molecular weights in organic solvents, there is reason to believe that the corresponding palladium compounds (which show considerable and variable association in solution) have a totally different type of structure.

The present paper describes the main features of the structures of certain of the mercury mercaptides,  $RS \cdot Hg \cdot SR$  ( $R = n$ -alkyl group), of which seven have been studied from the ethyl to the *n*-octyl member. An unexpected feature of this series of compounds is the way in which the crystal symmetry changes as the aliphatic carbon chain is lengthened, and these changes are discussed later in relation to the structure of the ethyl mercaptide. Two difficulties are met with in investigating such compounds; firstly, the large scattering power of the mercury atoms compared with sulphur and carbon which makes it difficult to locate the light atoms accurately, and secondly, the high absorption coefficient. This second point is discussed in relation to Weissenberg photographs in a short note on page 451 of this volume.

The first part of this paper deals with the structure of mercury diethyl mercaptide, and the second part with the higher members of the series.

## Part. I. The Structure of Mercury Diethyl Mercaptide.

The compound crystallises in thin rhomb-shaped plates (001) belonging to the monoclinic system. There is a perfect cleavage parallel to (001)

and the crystals are rather soft and easily deformed. The birefringence is positive, and the direction of the mean refractive index  $\beta$  is the shorter diagonal of the plate. The maximum refractive index  $\gamma$  is inclined at an acute angle to  $[100]$ , lying in the plane  $(010)$ .

### The Unit Cell and Space-group.

Oscillation and Weissenberg photographs ( $Cu K_\alpha$ ) about the  $a$  and  $b$  axes gave the following cell dimensions:

$$a = 7.36, \quad b = 4.72, \quad c = 28.7 \text{ \AA}, \quad \beta = 52^\circ.$$

This value of  $\beta$  was chosen to make the  $c$  axis approximately twice the length of the molecule (see below). The  $a$  and  $b$  spacings are similar to those of rhombic long-chain hydro-carbons. An oscillation photograph taken with a crystal in which the orientation of the indicatrix was known showed that the direction of maximum refractive index  $\gamma$  lies between the positive directions of the  $a$  and  $c$  axes, and that  $\beta$  lies along  $b$ . The density of this particular compound was not determined, but for four molecules per unit cell the calculated density is 2.70 (see Fig. 7b, below).

The halvings observed are those of  $Cc$  or  $C2/c$ . When tested in liquid air for pyroelectricity, no appreciable effect was observed.

### The Equivalent Positions and the Symmetry of the Molecule.

In the space-group  $C2/c$  the four mercury atoms must be placed either at symmetry centres, of which there are two sets,  $(a)$  and  $(b)$  or  $(c)$  and  $(d)$ , or on 2-fold axes  $(e)$ . In  $Cc$  the general position is 4-fold without point symmetry. These possibilities and the implied or permitted molecular symmetry must first be considered.

#### 1. Centres of symmetry, $(a)$ , $(b)$ , $(c)$ , $(d)$ in $C2/c$ .

The equivalent points in  $(a)$  or  $(b)$  form a body-centred lattice; in  $(c)$  or  $(d)$  an all-face-centred lattice. On account of the predominating effect of the mercury atoms (the only other atoms being  $S$ ,  $C$  and  $H$ ), an examination of the general planes will distinguish between these possibilities since for a body-centred lattice reflexions  $hkl$  will be strong if  $h+k+l=2n$ , and for an all-face-centred lattice if  $h+k=2n$ ,  $k+l=2n$  and  $l+h=2n$ . It is found that the intensities in a given series of  $hkl$  reflexions e. g.  $11l$ , alternate, being strong for  $l$  odd and weak for  $l$  even. For  $22l$  the converse is true. This indicated that the mercury atoms form either an exactly or an approximately all-face-centred lattice, requiring the positions  $(c)$  or  $(d)$ .

#### 2. Two-fold axis $(e)$ in $C2/c$ .

The coordinates of the atoms in (e) are:  $(0y\frac{1}{4})$ ,  $(0\bar{y}\frac{3}{4})$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4})$ . If  $y$  is given the special value  $\frac{1}{4}$  then the mercury atoms will again form an all-face-centred lattice, and for  $y \approx \frac{1}{4}$ , an approximately all-face-centred lattice with molecular symmetry 2.

### 3. General position in *Cc*.

Here the coordinates are:  $(xyz)$ ,  $(x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z)$ ,  $(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z)$ ,  $(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z)$ , and again the condition for an all-face-centred lattice is that  $y \approx \frac{1}{4}$ . These three possible arrangements of the mercury atoms are shown in Fig. 1.

If the molecule is placed (c), *C* 2/*c*, no limitation is imposed by the space-group on the orientation of the molecule with respect to the axes. In the position (e), however, the molecule possesses a two-fold axis which must coincide with that of the space-group. Examination of the higher members of the series shows that the length of the *a* axis remains constant whereas that of the *b* axis at first increases as the length of the carbon chain is increased. This suggests an approximately planar molecule lying in planes perpendicular to (010). The position (c), *C* 2/*c*, then requires a molecule of the type:

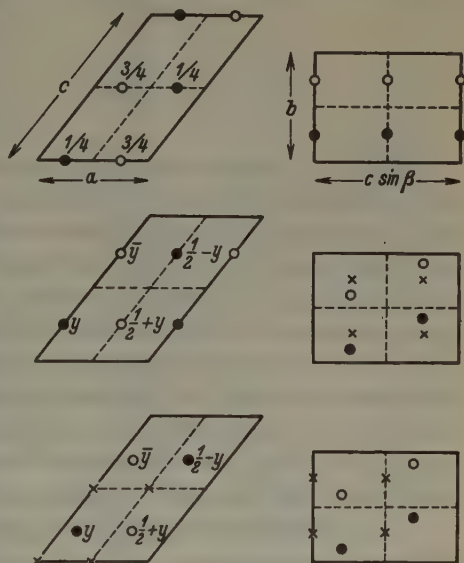


Fig. 1.



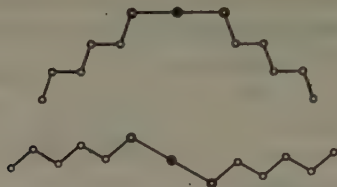
but (e) requires:



Now if models of the first type are made for all the members of the series, (taking *Hg-S*, 2.50, *S-C*, 1.80 and *C-C*, 1.54 Å and the angle between the sulphur bonds 110°) it is found that the length of the *c* axis is equal to



twice the molecular length (choosing a value of  $\beta$  between  $50^\circ$  and  $55^\circ$ ), but no such relationship holds for the models of the second type. Moreover this latter model is very unsatisfactory when extended to the higher mercaptides as is seen by comparing the two models of the amyl compound. For this reason the position (e) may be excluded.



It is not possible to locate the carbon atoms in such a compound from intensity data and it was therefore decided to work with models. For convenience, the model used was the centro-symmetrical one which would be required for the position (c) in  $C2/c$  and which conforms with these preliminary requirements. Actually it will be shown that the higher space-group has to be abandoned and although in  $Cc$  the molecule will presumably not be exactly centro-symmetrical, the same molecular model is retained. The fact that a reasonable structure can be found only if the space-group  $Cc$  is adopted indicates that the molecule is really only pseudo-centro-symmetrical, the departures from centro-symmetry not being detectable, being due only to displacement of carbon atoms.

The possibilities thus reduce to (c) in  $C2/c$  or the general position in  $Cc$  for the mercury atoms. In  $Cc$  the mercury atoms could be placed at  $(0y0)$  etc. and two sets of sulphur atoms at  $(x, y + y', z)$  and  $(\bar{x}, y - y', \bar{z})$  etc., to obtain pseudo-centro-symmetrical molecules forming an all-face-centred lattice of mercury atoms if  $y = \frac{1}{4}$ . The projection of the mercury and sulphur atoms, on  $(010)$  would then have a centre of symmetry at the origin. In the first case, (c) in  $C2/c$ , the projection of the structure on  $(010)$  will possess a true centre of symmetry at the origin. This projection was therefore considered first.

### Projection on $(010)$ .

For the purposes of this projection it is immaterial whether we assume the mercury atoms to be at  $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}0)$  etc.,  $C2/c$ , or at  $(0\frac{1}{4}0)$  etc., in  $Cc$ . The signs of the  $F'$ s of the  $h0l$  reflexions are determined solely by the position of the mercury atoms. In the first case their contributions will be: for  $h = 2n$ ,  $-4f_{Hg}$ , and for  $h = 4n$ ,  $+4f_{Hg}$ ; in the second case:  $+4f_{Hg}$  for all reflexions  $h0l$ . Both arrangements give the same projection of  $Hg$

Table I.  
Data for (010) Fourier Projection: Mercury Diethyl  
Mercaptide.

Plane	$F'$ obs.	$F' e^{-2\sin^2\theta}$	Plane	$F'$ obs.	$F' e^{-2\sin^2\theta}$
002	24	24	40 $\overline{10}$	10	3
004	24	23	40 $\overline{8}$	10	3
006	30	27	40 $\overline{6}$	10	4
008	28	24	40 $\overline{4}$	9	4
0010	35	27	40 $\overline{2}$	16	8
0012	40	28	400	15	9
0014	44	27	402	14	9
0016	45	25	404	24	16
0018	30	14	406	34	23
0020	14	6	408	46	32
0022	14	4	4010	52	36
0024	9	2	4012	48	32
0026	11	2	4014	30	20
20 $\overline{20}$	12	3	4016	21	13
20 $\overline{18}$	13	4	4018	24	14
20 $\overline{16}$	14	3	4020	23	12
20 $\overline{14}$	14	5	4022	21	10
20 $\overline{12}$	13	7	4024	—	—
20 $\overline{10}$	12	7	4026	20	7
20 $\overline{8}$	11	7	4028	20	6
20 $\overline{6}$	16	11	4030	16	3
20 $\overline{4}$	42	32	600	—	—
20 $\overline{2}$	43	35	602	—	—
200	54	46	604	17	6
202	52	46	606	22	9
204	30	27	608	22	9
206	34	31	6010	22	10
208	51	45	6012	20	9
2010	56	47	6014	20	9
2012	61	49	6016	20	9
2014	26	20	6018	22	10
2016	10	7	6020	26	11
2018	11	7	6022	26	10
2020	13	7	6024	22	8
2022	13	6	6026	17	5
2024	20	8	6028	—	—
2026	20	7	6030	—	—
2028	18	5	6032	13	3
2030	16	3	6034	12	3

and *S* atoms, only reflexions for which both *h* and *l* are even being permitted in these space-groups. Approximate estimates of the relative intensities

of these reflexions were made on a (040) Weissenberg photograph, and from these the  $F'$  values given in Table I were calculated,

$$F' = I_{\text{obs.}}^{1/2} \left/ \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \right)^{1/2} \right.$$

In general the relative magnitudes of these numbers will be similar to those of the absolute  $F$  values, though there are some important exceptions

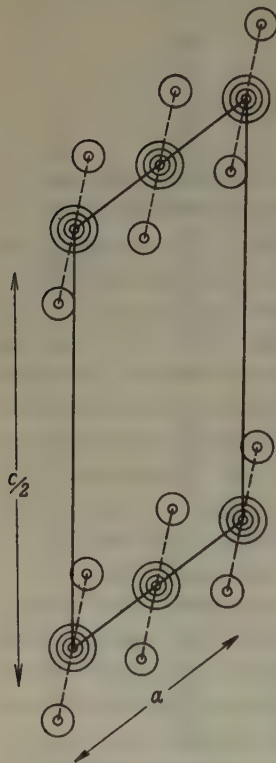


Fig. 2.  
Fourier projection  
on (040).

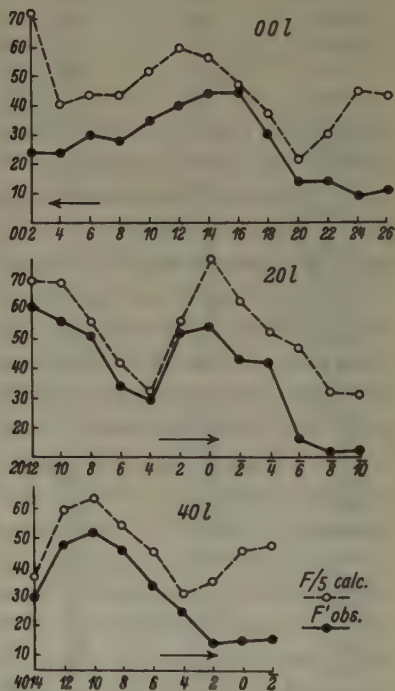


Fig. 3.  
Comparison of calculated and  
experimental  $F$  values.

which are discussed elsewhere. These  $F'$  values were reduced by a factor  $e^{-2\sin^2\theta}$  and used to obtain the projection of the cell on (040) shown in Fig. 2, and it is seen that the sulphur atoms appear as recognisable peaks. The parameters of the sulphur atoms in this projection are:  $x = 0.09$  and  $z = 0.07$  referred to a mercury atom at the origin. The sulphur atoms appear in this projection in positions consistent with the optics (assuming

that  $\gamma$  will be approximately the direction of the *Hg-S* bonds) and at a distance from the mercury atoms about that to be expected if the *Hg-S* bonds lie in the plane (010).

Various orientations of the molecule were tried, and the most satisfactory combination of parameters was found to be:

	<i>S</i>	<i>CH</i> <sub>2</sub>	<i>CH</i> <sub>3</sub>	( <i>Hg</i> )
<i>x</i>	.06	— .07	— .04	0
<i>y</i>	.00	— .311	— .311	0
<i>z</i>	.077	.122	.165	0

These were obtained by starting with the plane of the molecule making about 8° with (100), with the *Hg-S* bonds in the plane (010), and combining a rotation of 20° about these bonds with a small rotation of the *C*<sub>2</sub>*H*<sub>5</sub> group about the *S-CH*<sub>2</sub> bond. The resulting molecule is approximately planar, the terminal *CH*<sub>3</sub> groups being moved slightly out of the plane of the rest of the molecule on the grounds of more probable packing of these groups. Fig. 3 shows graphically the agreement between the observed and calculated *F* values for 00*l* and *h*0*l* reflexions. Actual numerical agreement is not to be expected (Table II) since the values of *F'*<sub>obs.</sub> are not absolute values and neither temperature factor nor absorption

Table II.

Observed and Calculated *F*-values for Reflexions 00*l* and *h*0*l*.

Plane	<i>F</i> /5 calc.	<i>F'</i> obs.	Plane	<i>F</i> /5 calc.	<i>F'</i> obs.
002	72	24	202	56	52
004	40	24	200	77	54
006	44	30	20 $\bar{2}$	63	43
008	44	28	20 $\bar{4}$	53	42
0 0 10	52	35	20 $\bar{6}$	47	16
0 0 12	60	40	20 $\bar{8}$	32	11
0 0 14	56	44	2 0 10	31	12
0 0 16	47	45			
0 0 18	37	30	4 0 14	37	30
0 0 20	22	14	4 0 12	60	48
0 0 22	30	14	4 0 10	63	52
0 0 24	45	9	408	55	46
0 0 26	43	11	406	46	34
			404	31	24
2 0 12	70	61	402	36	14
2 0 10	69	56	400	47	15
208	56	51	40 $\bar{2}$	48	16
206	41	34			
204	32	30			



correction were introduced. The relative variation from one reflexion to the next, however, should be similar for the two sets of figures, and on the whole this is seen to be true. The arrows indicate increasing absorption of the X-rays in the crystal according to the simple treatment given in the note on absorption already referred to. The sudden fall in intensity observed at  $20\bar{6}$ , e. g., is not to be accounted for by the atomic arrangement in the crystal.

The  $y$  parameters given above are relative to  $Hg$ . It was shown previously that the mercury atoms form either an exactly or an approximately all-face-centred lattice, and it will now be shown that the latter is more probable. If the space-group  $C 2/c$  is adopted the  $y$  parameters of the mercury atoms are  $\frac{1}{4}$  and  $\frac{3}{4}$ , and the sulphur atoms have been assigned the same  $y$  parameters. The contributions from the  $Hg$  and  $S$  atoms to the  $02l$  reflexions are then:

$$\begin{aligned} l \text{ odd; } & O f_{Hg} + O f_S, \\ l \text{ even; } & -4f_{Hg} + 8f_S \cos 2\pi(\tfrac{1}{2} + lz), \end{aligned}$$

i. e. the reflexions  $02l$  will have negligible intensity when  $l$  is odd. In actual fact they are observed to have appreciable intensities compared with the even orders. It should be remarked here that a tilt of the molecule in the direction of the  $b$  axis would give the odd  $02l$  orders some  $S$  contributions since the  $y$  parameters of the  $S$  atoms would then be displaced from the values  $\frac{1}{4}$  and  $\frac{3}{4}$ . Any considerable tilt of this sort would, however, leave gaps in the structure along the  $c$  axis, and moreover the relative intensities of the odd and even  $02l$  reflexions vary greatly from one mercaptide to the next (see Table VI, below), indicating values of  $y_{Hg}$  considerably different from  $\frac{1}{4}$ . The higher space-group  $C 2/c$  was therefore abandoned and the molecules placed in the general 4-fold position of  $Cc$ . The co-ordinates of the mercury atoms may be taken as:

$$(0, y, 0), (0, \bar{y}, \tfrac{1}{2}), (\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2} + y, 0), \text{ and } (\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2} - y, \tfrac{1}{2}),$$

with  $y \approx \frac{1}{4}$ . It is difficult to decide from the available data the exact value of  $y$ , but a value  $\approx 0.22$  appears to be satisfactory and was used to calculate the  $F$  values given in Table III. The structure proposed is then defined by the following parameters:

	$x$	$y$	$z$		$x$	$y$	$z$
$Hg$	0	.22	0	$CH_3$	-.07	-.09	.122
$S$	.06	.22	.977		.07	.53	-.122
	-.06	.22	-.077	$CH_3$	-.04	-.09	.165
					.04	.53	-.165

Table III. Intensities—Mercury diethyl Mercaptide  
(Reflexions  $hkl$  given in order of increasing  $\sin \theta/\lambda$ ).

Plane	$F/5$ calc.	$I$ obs.	Plane	$F/5$ calc.	$I$ obs.
020	57	vs	11 $\bar{6}$	9	w
021	23	mw	11 $\bar{7}$	31	m
022	57	vs	11 $\bar{8}$	8	vw
023	22	mw	11 $\bar{9}$	38	m
024	45	s	22 $\bar{3}$	22	mw
025	15	w	22 $\bar{4}$	50	m
026	30	m	22 $\bar{5}$	16	mw
027	11	vw	22 $\bar{6}$	31	m
028	32	w	22 $\bar{7}$	10	w
040	38	mw	31 $\bar{7}$	30	mw
			31 $\bar{8}$	8	vvw
110	16	w	31 $\bar{9}$	26	mw
130	34	m	42 $\bar{2}$	49	w
220	50	s	42 $\bar{3}$	20	vw
			42 $\bar{4}$	46	w
117	38	s	51 $\bar{3}$	47	vw
118	10	mw	51 $\bar{4}$	10	—
119	52	ms	51 $\bar{5}$	42	w

There is no point in calculating the intensities of many  $hkl$  reflexions, since the approximately all-face-centred nature of the structure accounts at once for the major differences observed. The most important projection of the structure and that which can be determined most accurately is that on the (010) plane, and this projection is therefore the most reliable. The  $f$ -curves used were those given in the "International Tables".

### Description of the Structure.

The projection of the structure on the (010) plane is shown in Fig. 4. A molecule *A* is related to *D* by the *c*-glide plane and to *C* by the *c*-face centring. The relation of the molecules *A* and *C* to one another is independent of the value assigned to the parameter  $y_{H_0}$  and may therefore be discussed first. The effective intermolecular contacts are shown in the figure for one ethyl group. The terminal  $CH_3$  group of the molecule *A* is in contact with  $CH_2$  groups of *C* and *C'* (the molecule directly below *C*), and contacts occur between the  $CH_2$  of *A* and  $CH_3$  groups of *E* and *E'*. These distances  $CH_2 - CH_3$  are 3.56 Å. The distance between terminal  $CH_3$  groups of different molecules, *AF*, is 3.90 Å, and it is presumably the packing of these groups which causes the departure from an exactly all-face-centred structure. This point will be referred to later. Each mercury atom is surrounded by six sulphur atoms in the form of a distorted

octahedron; two of its own molecule at ca. 2.50 Å, (the two  $Hg-S$  bonds being colinear), and four of neighbouring molecules at 3.42 Å. These latter four  $Hg-S$  distances are equal when  $y_S = y_{Hg}$ , and a tilting of the  $Hg-S$  bonds out of the (010) plane would cause these to fall into two sets

of unequal distances, which seems less likely. The arrangement of the molecules along the  $b$  axis is shown in Fig. 5, according to which the effective contact in this direction is that between  $CH_3$  and  $S$  of different molecules. The distance  $CH_3-S$  is 3.42 Å. Fig. 6 (a) shows the strongly pseudo-hexagonal nature of the arrangement of the mercury atoms in the (001) plane, which is clearly shown by a  $15^\circ$  oscillation photograph (Fig. 6b) about the  $b$  axis taken

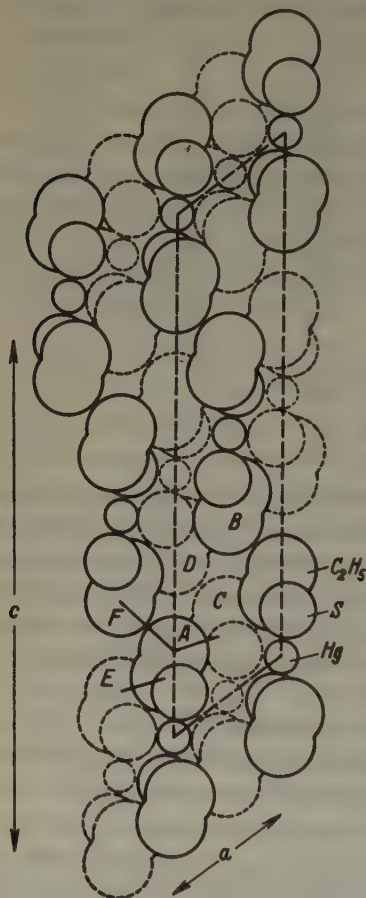


Fig. 4.  
Projection on (010).

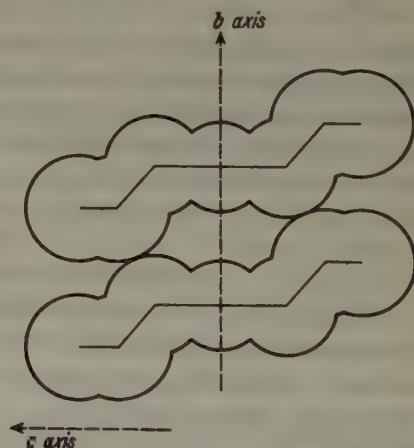


Fig. 5.  
Arrangement of molecules along  $b$  axis.

with the X-rays initially incident perpendicular to (001). The projection in Fig. 4 shows that the structure accounts for the very good cleavage parallel to (001).

## Part. II. The Higher Members of the Series.

A brief survey has been made of the next six members of this series, from the propyl to the  $n$ -octyl compound. The most striking feature is

the way in which the *n*-butyl mercaptide differs from the rest. Apart from the *n*-butyl and *n*-octyl mercaptides, these compounds form an isomorphous series and crystallise in colourless rhomb-shaped plates (monoclinic) like the ethyl mercaptide. The butyl compound, however, is tetragonal, forming flat bipyramids {101}, the angle 101 :  $\bar{1}01$  being: goniometric,  $55^{\circ} 06'$ , calculated,  $54^{\circ} 38'$ . The cell dimensions are:  $a = 26.9$ ,  $c = 13.9$  Å, and

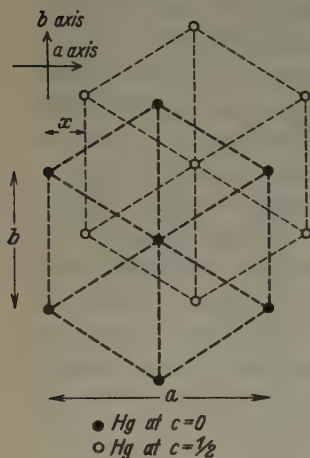


Fig. 6a.

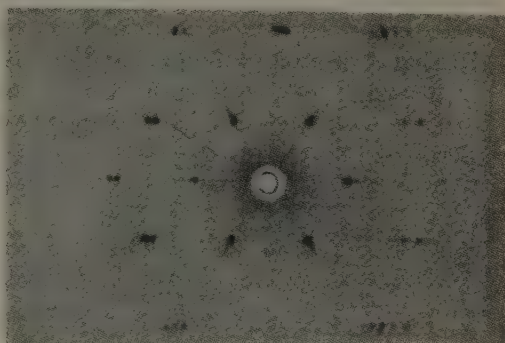


Fig. 6b.

Fig. 6a und b. Illustrating the pseudo-hexagonal arrangement of Hg in (001).

from a density of 1.97 (flotation) the cell contains 32 molecules of Hg ( $S \cdot C_4H_9$ )<sub>2</sub>. The space-group is  $I 4_1/a$ . In this space-group the general position is 16-fold, so that the mercury atoms occupy two such sets and the sulphur atoms four sets of general positions.

The amyl, hexyl and heptyl compounds are monoclinic and isomorphous with the ethyl and propyl mercaptides, but the *n*-octyl mercaptide is triclinic (pseudo-monoclinic). The X-ray data on these compounds are summarised in Table IV.

Table IV.

	System	Space-group	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta$	X-ray Density	<i>n</i>	$d_{001}$
ETHYL	Monoclinic	<i>Cc</i>	7.36	4.72	28.7	$52^{\circ}$	2.70	4	22.6
PROPYL	»	»	7.34	5.12	32.8	51	2.42	4	25.5
BUTYL	Tetragonal	$I 4_1/a$	26.90	26.90	13.9	90	1.99	32	—
AMYL	Monoclinic	<i>Cc</i>	7.36	5.27	43.1	53	2.01	4	34.4
HEXYL	»	»	7.35	5.22	48.8	$54\frac{1}{2}$	1.88	4	39.7
HEPTYL	»	»	7.45	5.30	56.1	$50\frac{1}{2}$	1.78	4	43.3
OCTYL	Triclinic*	—	7.40	5.25	—	—	1.66	—	50.2

\* Treated as monoclinic.



While, however, the crystal form and symmetry of the butyl mercaptide are totally different from those of the other members of the series, the triclinic octyl mercaptide represents only a slight departure from the monoclinic isomorphous series. This is shown by its cell dimensions (Table IV) and physical properties (below). The departure from monoclinic symmetry lies only in the angle between the  $a$  and  $b$  axes being  $85^\circ$  instead of  $90^\circ$ , and since  $00l$  is completely halved as in the monoclinic mercaptides the X-ray density was calculated treating the compound as monoclinic. The melting-points of these compounds, the surface-tensions and the densities in the liquid state (at  $99^\circ\text{C}$ ) had been previously determined (3), and these

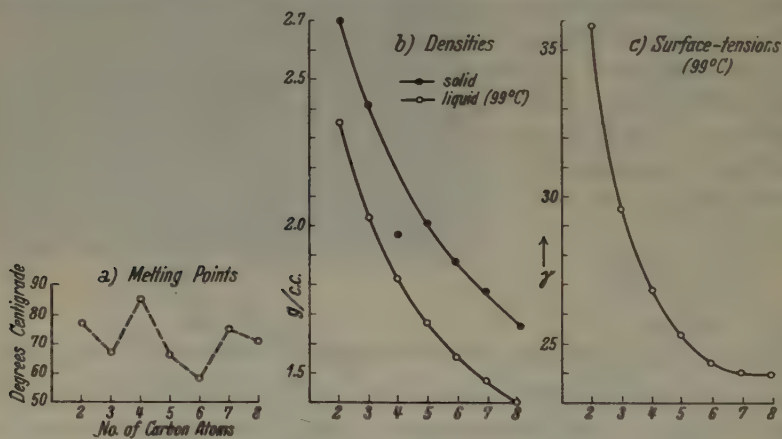


Fig. 7. Comparison of higher mercaptides.

properties are shown in Fig. 7 plotted against the number of carbon atoms in the aliphatic chain. The upper curve in 7 (b) shows the densities of the solids as calculated from the cell dimensions given. The abnormally high melting-point and low density of the crystalline butyl mercaptide may be compared with the normal properties of the octyl mercaptide. In the liquid state, as might be expected, these abnormalities of the butyl compound disappear.

### The Cell Dimensions.

It is seen from Table IV that the length of the  $a$  axis remains sensibly constant throughout the series, the length of this axis being determined by "sideways" contacts between the carbon chains of different molecules (Fig. 4) and thus independent of the length of the chain. The length of the  $b$  axis depends in a rather more complicated way on the packing together of the molecules. In the ethyl mercaptide the sulphur atom of one

molecule is in contact with  $CH_2$  of the next along the *b* axis, but this is apparently not the case in the higher members. If in these carbon atoms of different molecules are in contact then we might expect *b* to increase until the butyl compound is reached and then to remain constant, since the effective width of a carbon chain—as far as packing is concerned—is established when the fourth carbon atom is added, after which it remains constant. The values of  $\beta$  given are such that the length of the *c* axis is approximately twice the molecular length, as shown in Fig. 4 for the ethyl mercaptide.

### The Higher Monoclinic Mercaptides.

Weissenberg photographs were taken about the *b* axes of the propyl, amyl, hexyl and heptyl mercaptides. These are very similar in general appearance. In each case the orders 00*l* show a fairly pronounced fall in intensity at a certain value of *l*, and also there are always one or two reflexions 20*l* markedly weaker than the rest. These characteristic properties are tabulated below. The angle  $\beta$  must, of course, be specified in order to index the weak reflexion (*s*) in the 20*l* series, and the data for the ethyl compound are given for comparison.

	$\beta$	Weak 20 <i>l</i> planes	Orders 00 <i>l</i> strong up to
ETHYL	52°	204, 206	0016 (18 w)
PROPYL	51	206	0020
AMYL	53	206	0028
HEXYL	54½	208, 2010	0034
HEPTYL	50½	208	0036 (38 w)

It is interesting to attempt to explain these facts on the basis of the (010) projection of the ethyl mercaptide, assuming that this projection is similar for all these compounds apart from the increasing length of the *c* axis. Since the probability of a large carbon contribution for a given reflexion decreases with increasing number of carbon atoms in the molecule and in view of the labour involved, the sulphur contributions only will be considered. The contribution from the mercury atoms will in every case be  $+4f_{Hg}$ . The parameter  $x_s$  will be taken as 0.06 as in the ethyl compound, and  $z_s$  will decrease as the length of the *c* axis increases. For the propyl compound, e. g.,  $c = 32.8 \text{ \AA}$ , and  $z_s$  is taken as  $0.0675 = 0.077$  (the value in the ethyl compound)  $\times 28.7/32.8$ . The other values are:

$$\text{amyl } z_s = 0.051; \quad \text{hexyl} = .045; \quad \text{heptyl} = .0395.$$

The calculated sulphur contributions for the orders 00*l* are shown in Fig. 8 plotted against the order of the reflexion. The arrows indicate the points

at which the intensities fall off, and it is seen that these could be predicted approximately from the curves.

Similarly we may calculate the sulphur contributions for the 20*l* reflexions for the various members of the series, though we cannot expect

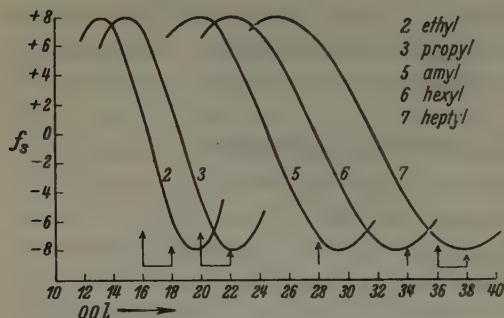


Fig. 8. Contribution of sulphur to (00*l*) reflections.

exact agreement since the carbon contributions are neglected and also the orientation of the *S*—*Hg*—*S* bonds with respect to the *a* and *c* axes has been assumed to be the same as in the ethyl mercaptide. However, it will be seen from Table V that where as for the ethyl compound the re-

flexions 204 and 206 are definitely weaker than 202 and 208, in the propyl mercaptide 206 is the weakest of these orders while in the heptyl, 208 is the weakest observed. In Table V asterisks indicate the weakest observed reflexions.

Table V. Calculated Sulphur Contributions.

Order	ETHYL	PROPYL	AMYL	HEXYL	HEPTYL
202	−4.2	−0.2	+4.6	+2.4	+2.5
204	−7.1*	−6.0	−3.6	−2.5	−1.6
206	−7.0*	−7.8*	−7.1*	−6.2	−5.1
208	−0.8	−4.3	−7.8	−7.8*	−7.3*
2010	+6.2	+2.2	−5.6	−6.5*	−7.9

This approximate treatment is sufficient to show that these monoclinic mercaptides are all of the same type as far as the (010) projection is concerned, which is consistent with the fact that the symmetry changes appear to be determined largely by the relationship between *c*, *a* and *β* discussed elsewhere.

In discussing the structure of the ethyl mercaptide it was pointed out that the heights of the molecules relative to the (010) projection, i. e. the *y* parameters, will depend on the packing of the terminal methyl groups, and an examination of (100) Weissenberg photographs of these compounds shows that the projections of the structures on (100) do in fact show very considerable differences. This is most simply seen by comparing the relative intensities of the reflexions 02*l* for the various mercaptides (Table

VI), these differences indicating large variations in the  $y$  parameters of the mercury atoms. These conclusions may therefore be summarised as follows. The essential feature common to all these compounds is the arrangement of the molecules in the (010) projection. The heights of the molecules relative to this projection vary from one mercaptide to the next, presumably owing to the packing of the terminal methyl groups.

Table VI. Observed Intensities of 02 $l$  Reflexions.

	$l$ odd	$l$ even
ETHYL	m	s
PROPYL	s	vw
AMYL	s	m
HEXYL	s	w
HEPTYL	vw	s

### The Relation of the *n*-butyl and *n*-octyl to the ethyl Mercaptide.

Fig. 6 (a) shows the projection on (001) of the mercury atoms in the ethyl compound, those at  $c = \frac{1}{2}$  being displaced relative to those at  $c = 0$  by an amount  $x = c/2 \cos \beta - a$  in the direction of the  $a$  axis. As the length of the carbon chain is increased so  $x$  increases, and special cases arise when  $x$  has the values  $a/2$ ,  $3a/2$  etc., i. e. when  $c \cos \beta = 3a$ ,  $5a$  etc. The projection of the mercury atoms on (010) is then orthogonal (Fig. 4.) If a smooth curve be drawn through the values of  $d_{001}$  plotted against the number of carbon atoms in the chain for the monoclinic mercaptides, we may read off the approximate value of  $d_{001}$  to be expected for the butyl compound if that compound were monoclinic. This value is ca. 30.5 Å. The value of  $d_{001}$  for the octyl mercaptide is 50.2 Å (Table IV). In order to calculate the values of  $c$  for the special cases,  $c \cos \beta = 3a$ ,  $5a$ , etc., it is necessary to assume a value for  $\beta$  and if we take  $\beta = 53^\circ$  (and  $a = 7.35$  Å), then we find:

	$c$	$d_{001} = c \sin \beta$
For $c \cos \beta = 3a$ :	36.7	29.3 Å
$c \cos \beta = 5a$ :	61.1	48.8

These values clearly correspond to the values for the butyl and octyl mercaptides respectively and in addition the value of  $c \sin \beta$  for the butyl compound is not very different from the length of the tetragonal  $a$  axis. This would seem, therefore, to be the condition which determines the points at which the changes in symmetry occur in this series of compounds. It may be noted here that if the mercury atoms lay at symmetry centres in  $C 2/c$  then at the above transition points the two sets of mercury atoms



would superimpose in the projection of Fig. 6 (a), these atoms then forming an orthogonal lattice. It might be expected, however, that both the butyl and octyl mercaptides would then have orthogonal lattices, whereas in fact the latter has a triclinic lattice. Any further consideration of these interesting changes of symmetry would require a more detailed knowledge of the packing of the molecules in the crystals, and the very nature of these compounds makes such information difficult to obtain.

### Acknowledgements.

Crystals of these mercaptides were supplied by Drs. F. G. Mann and D. Purdie, of the Chemical Laboratory, to whom I am greatly indebted. I would like to thank Mr. J. D. Bernal for his helpful advice, and The Queen's College, Oxford, and the Department of Scientific and Industrial Research for financial assistance which made the research possible.

### Summary.

The mercury mercaptides, from the ethyl to the *n*-octyl member, have been examined. With the exception of the butyl and octyl compounds they form a monoclinic isomorphous series. The butyl compound is tetragonal,  $a = 26.9$ ,  $c = 13.9$  Å, with 32 molecules per cell and space-group  $I 4_1/a$ . The octyl mercaptide is triclinic, pseudo-monoclinic. A structure is proposed for the ethyl mercaptide based on a pseudo-centro-symmetrical molecule which is placed in the 4-fold general position of *Cc*. The *S—Hg—S* bonds are colinear, the approximate positions of the sulphur atoms being obtained from a Fourier projection on (040). The changes in symmetry which occur at the butyl and octyl mercaptides may be predicted from the structure of the ethyl mercaptide. It is shown that the feature common to all these monoclinic mercaptides is the projection on (040), but the heights of the molecular centres relative to this projection (i. e. the *y* parameters) vary considerably in the different compounds.

### References.

1. Braekken, H., and Scholten, W., *Z. Kristallogr.* 89 (1934) 448.
2. Wells, A. F., *Z. Kristallogr.* 94 (1936) 447.
3. Mann, F. G., and Purdie, D., *J. C. S.* (1935) 1549.

Crystallographic Laboratory, Cambridge (Engl.).

Received 18<sup>th</sup> March 1937.

---

# A Note on Absorption and Weissenberg Photographs.

By A. F. Wells in Cambridge (England).

It is well known that the intensities of spots on single crystal X-ray photographs may in certain cases be seriously affected by absorption of the X-rays in the crystal. If the linear absorption coefficient for the radiation used is appreciable, the use of a cylindrical specimen makes allowance for absorption possible. It is not, however, always practicable or possible to grind or dissolve a crystal to cylindrical shape, and this being so it becomes important to know which reflexions will be seriously affected when using crystals of extreme development.

The simple case discussed below is that of a thin plate oscillating about an axis lying in the plate or of a needleshaped crystal about an axis perpendicular to the needle axis. These are particularly common developments, and the data relate to mercury diethyl mercaptide (monoclinic)<sup>1</sup>), which forms thin rhomb-shaped plates (001). For  $Cu K_{\alpha}$  radiation the value of the linear absorption coefficient  $\mu$  is 427, giving  $1/\mu$  of the order of 0.02 mm. It is impracticable to use X-rays of a shorter wavelength in order to reduce  $\mu$ , since the length of the  $c$ -axis is 28.7 Å., and with  $Mo K_{\alpha}$ , for example, the indexing of oscillation photographs becomes rather uncertain. For a crystal of the size normally used it is clear that when the direction of the incident or diffracted beam lies in the plane of the plate, the intensity recorded on the film will be only a very small fraction of its true value. For Weissenberg photographs it is easily shown that spots affected in this way lie on one of two lines which are the diagonals of the Weissenberg chart.

Suppose the X-rays to be initially incident in the plane of the plate of crystal. After a rotation of the crystal through  $\theta$  degrees the diffracted beam will travel along the length of the plate if the total deviation of the X-rays is equal to the angle of rotation of the crystal (Fig. 1).

Let the orders 00 $l$  from the flake lie along  $X_1Z$  on the chart (Fig. 2), the total deviation of the diffracted rays being measured vertically from the base-line  $X_1Y_2$ , and the angle of rotation from  $X_1$  along  $X_1Y_2$ . For these orders the total deviation is proportional to twice the angle of rotation of the crystal, so that  $\tan \varnothing_1 = \frac{1}{2} \tan \varnothing_2$  where  $\varnothing_1$  measures the slope of the line  $X_1Y_1$  on which lie the points of maximum absorption. The line  $X_2Y_2$  has a similar significance.

1) See this volume, p. 435.

We have also to consider the case when the beam is incident along the length of the plate or needle. Four successive positions of the crystal are shown in Fig. 3, which represent sections through the Weissenberg camera containing the incident beam, the axis of rotation of the crystal

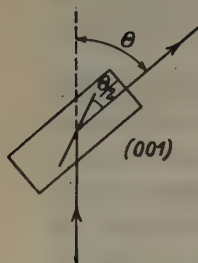
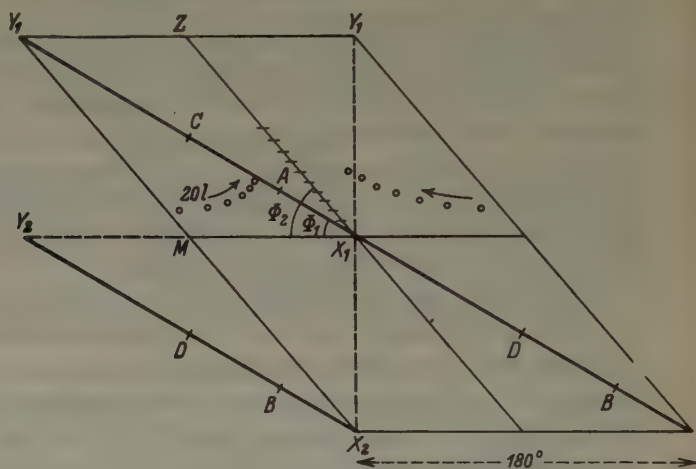


Fig. 1.

Fig. 2. Weissenberg Chart ( $180^\circ$  oscillation).

being perpendicular to the paper. The letters refer to Fig. 2, and it is seen that reflexions for which the incident beam travels along the plate lie along the lines  $X_1Y_2$  and  $Y_1X_2$ .

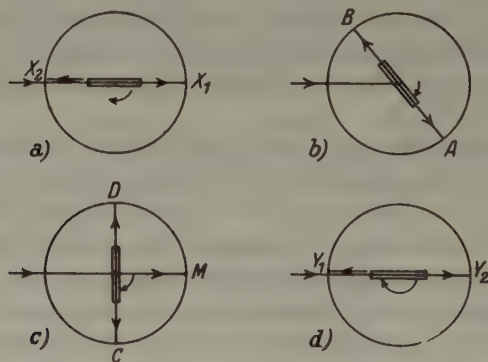


Fig. 3.

As far as is known, these properties of the two diagonals of the Weissenberg chart have not been previously pointed out, and the  $[010]$  Weissenberg photograph of mercury diethyl mercaptide shows them

in a striking way. (Fig. 4.) All the reflexions  $h0l$  ( $h = 2n$ ,  $l = 2n$ ) on the photograph receive a contribution of  $4 f_{Hg}$ , and since the only other atoms are 8 sulphur and 16 carbon, the negligible intensity of 4024 on the film compared with 4022 and 4026 is due to the fact that this spot lies on the line  $Y_1Y_2$ , and 6028 is similarly affected. The intensities of spots in the neighbourhood of these lines must not therefore be used in a struc-

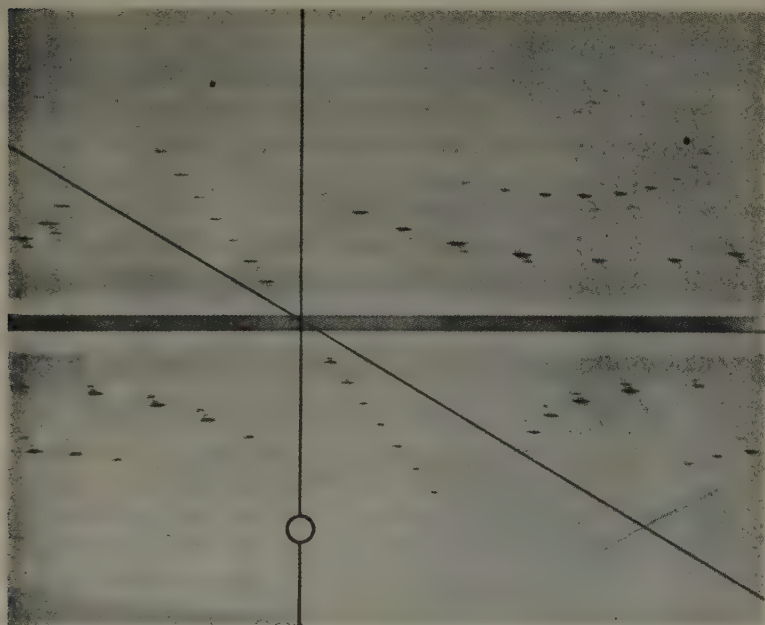


Fig. 4. Weissenberg Photograph ( $h$ -axis) of Mercury Diethyl Mercaptide. The circle indicates the position of 4024.

ture determination, and in using the intensities of a given point row, e. g.  $20l$ , we know that the linear absorption increases as shown by the arrows (Fig. 2), and judgment must be used in allowing for this. No precise treatment of this problem has been attempted, the object here being rather to point out a feature of Weissenberg photographs which might easily be overlooked.

Cambridge, Crystallographic Laboratory.

Received March 18, 1937.



# Über die Struktur von Hoch-Cristobalit.

Von W. Nieuwenkamp in Utrecht.

In einer Untersuchung über Hoch-Cristobalit mittels Pulveraufnahmen zeigte Wyckoff 1925<sup>1)</sup>, wie die Auslöschungen und einige markante Intensitätsverhältnisse die Atomanordnung des *C-9*-Typs bedingen: flächenzentriertes kubisches Gitter, mit 8 *Si* in 000,  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ , . . . und 16 *O* in  $\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{8}\frac{3}{8}\frac{3}{8}$ ,  $\frac{3}{8}\frac{1}{8}\frac{3}{8}$ ,  $\frac{3}{8}\frac{3}{8}\frac{1}{8}$ , . . .

Die Intensitäten aller Pulverlinien sind mit dieser Struktur in leidlich guter Übereinstimmung, es ist aber ein abnorm schwaches Streuvermögen für *O* anzusetzen, und auch dann ist die Übereinstimmung nicht einwandfrei. Tom. F. W. Barth<sup>2)</sup> gelang es, sie mittels einer sehr komplizierten Struktur zu verbessern, die nachdem die Struktur des Tief-Cristobalit als verhältnismäßig einfach erkannt war, nicht plausibel erscheint: die Symmetrie  $T = 23$  ist keine Übergruppe zur Symmetrieklasse  $D_4 = 42$  von Tiefcristobalit, die in letzterem untereinander äquivalenten *Si* und *O* würden sich über je zwei verschiedene Punktlagen verteilen müssen. Da auch diese Strukturbestimmung sich nur auf Pulverlinien stützt, erschien es gerechtfertigt, von Drehaufnahmen weitere Auskunft zu erwarten.

## Beobachtungen.

Mit denselben Kristallen, welche zur Strukturbestimmung des Tief-Cristobalits verwandt wurden<sup>3)</sup> sind bei 270° C. Drehaufnahmen mit filtrierter *Cu*-Strahlung um [001] und [111] hergestellt worden. Die Diagramme sind kubisch zu indizieren, die äußersten Reflexe der *Cu-K $\alpha_1$* -Strahlung,  $\vartheta(840) = 75^\circ 0'$  und  $\vartheta(911) = 79^\circ 45'$  geben für die Zellgröße in gutem Einklang mit früheren Befunden,  $a_w = 7,14_5 \text{ \AA}$ .

Reflexe I:  $hkl$  mit  $h + k$  oder  $k + l$  ungerade und II:  $hk0$  mit  $\frac{1}{2}(h + k)$  ungerade sind nicht vorhanden. Beim *C-9*-Typ kann in letzterer Auslöschungsregel 0 durch 4, 8, . . ersetzt werden. Es konnten auf den Drehaufnahmen aber schwache Andeutungen von (244) erkannt werden; mittels Schwenkaufnahmen wurde das Vorhandensein dieses Reflexes sichergestellt.

Werte für  $S^2$  sind aus den Aufnahmen in folgender Weise ermittelt worden: Derselbe Kristall wurde in gleicher Orientierung einmal bei

1) Wyckoff, R. W. G., Die Kristallstruktur von  $\beta$  Cristobalit. Z. Kristallogr. 62 (1925) 189.

2) Barth, Tom. W. F., Amer. J. Sci. 23 (1932) 350.

3) Z. Kristallogr. 92 (1935) 82.

Zimmertemperatur und einmal bei  $270^\circ$  aufgenommen, die Filme wurden aufeinander gelegt und die Intensitäten benachbarter Reflexe visuell verglichen. Die  $\nu S^2$  des Tief-Cristobalits sind aus der Struktur (zum Teil neu) berechnet; sie folgen allen Schattierungen der Intensitäten des einen Diagramms und in das daraufgelegte Diagramm von Hoch-Cristobalit kann das Einpassen der Intensitätswerte mit befriedigender Eindeutigkeit geschehen.

Die stetigen Faktoren werden für beide Aufnahmen dieselben sein, bis auf einen Temperaturfaktor. Wenn das Intensitätsverhältnis von einem Reflex  $b$  des Hoch-Cristobalits zu einem Reflex  $a$  der Tief-Form als  $I_b : I_a$  abgeschätzt war, ist gesetzt worden:

$$S_b^2 = \text{Filmkonstante} \times \frac{I_b}{I_a} \cdot \frac{\nu_a}{\nu_b} \cdot S_a^2 \cdot e^{B \sin^2 \theta / \lambda^2}.$$

Beim Vergleich mit einer Berechnung besteht hierin nunmehr Ungewißheit nur über die Filmkonstante und über  $B$ .

Die gefundenen  $S_b^2$  ( $S_{\text{beob.}}^2$ ) sind in Fig. 3 eingetragen (mit einem  $B = 4,2$  versehen, welches gute Anpassung an die dort geprüfte Struktur ergibt).

Bei der Berechnung der  $S_a$  (Tief-Cr.) ist ein konstantes Streuvermögen der  $Si$ ,  $F'(Si) = 1$ , angesetzt, und für  $O$  das Verhältnis der Streuvermögen nach James und Brindley  $0,6 > F'(O, \sin \theta / \lambda) > 0,33$ . Bei allen  $\theta > \theta(220)$  ist es belanglos, ob man mit Ionen oder ungeladenen Atomen rechnet. In eine zu prüfende Struktur ist mit den gleichen Werten für  $F'(Si)$  und  $F'(O)$  einzugehen, sofern man nicht mit großen Unterschieden der Wärmefaktoren von  $Si$  und  $O$  rechnet. Letzteres tat Wyckoff, indem er in Hoch-Cristobalit ein abnorm schwaches Streuvermögen von  $O$  annahm. Dies verbessert den Anschluß an den C-9-Typ; es bleiben aber außerhalb der Fehlergrenze liegende Unstimmigkeiten (abgesehen noch vom Auftreten von 244). Indessen genügen die Auslöschungen  $I$  und die Intensitäten der allerersten Reflexe für die Schlußfolgerung Wyckoffs, um mit den üblichen Voraussetzungen zwingend zum C-9-Typ zu führen. Es sind daher besondere Annahmen nötig, um die Unstimmigkeiten zu beheben.

### Strukturvorschlag.

Im C-9-Typ würden die Bindungen  $Si-O-Si$  in einer Gerade liegen statt einen Winkel einzuschließen, wie es in allen wohlbegründeten Silicatstrukturen der Fall ist. Bei Tief-Cristobalit ist dieser Winkel  $150^\circ$ .

In den  $Si$ -Lagen des C-9-Typs ist der kleinste Abstand  $Si-Si$  derselbe wie in Tief-Cristobalit:

Tief-Cristobalit:  $Si-Si = 3.06, \text{ \AA}$

Hoch-Cristobalit:  $Si-Si = 3.08, \text{ \AA}$

Soll das mehr als eine Koinzidenz sein, dann ist zu fordern, daß die Gruppe  $Si-O-Si$  ihre Gestalt bei der Umwandlung nicht verändert.

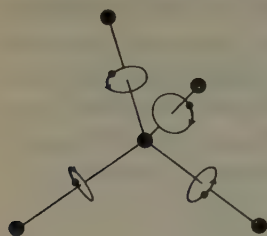


Fig. 1. Vorgeschlagene Struktur für Hoch-Cristobalit. Die O-Atome beschreiben Kreise um die Verbindungslinien  $Si-Si$ . Der geeignete Radius,  $r = 0,4 \text{ \AA}$ , gibt einer Gruppe  $Si-O-Si$  dieselbe Gestalt wie in Tief-Cristobalit.

in Einklang zu bringen durch die Annahme, daß das O-Atom einen Kreis um die Verbindungslinie  $Si-Si$  als Achse durchläuft (Fig. 1).

Die Umwandlung Hoch  $\rightleftharpoons$  Tief zeigt keinen scharfen Übergangspunkt sondern verläuft allmählich innerhalb eines Temperaturintervalles. In der Richtung Hoch  $\rightarrow$  Tief erfolgt sie meistens bei niedrigerer Temperatur als in der anderen Richtung. Diese Verzögerung führt jedoch niemals zur völligen Unterdrückung der Umwandlung: man kann Hoch-Cristobalit nicht einfrieren. Ähnliche Erscheinungen zeigen einige Nitrats und Cyanide und hier ist die Hoch-Form charakterisiert durch rotierende Gruppen  $NO_3$  bzw.  $CN^1$ ). Diese Analogie läßt vermuten, daß auch im Hoch-Cristobalit Atome rotieren. Es besteht dann die Möglichkeit die winkelige  $Si-O-Si$  Gruppe mit der Raumgruppe des C-9-Typs,  $O_h^7 = Fd3m$ ,

### Prüfung mittels der Intensitäten.

Die Streuung an einem Kreise berechnet sich wie folgt<sup>2)</sup>. Wir denken uns die Ebene des Kreises von der Reflexionsebenenschar  $hkl$  geschnitten wie in Fig. 2. Zwei Streupunkte  $(r, \varphi)$  und  $(r, \varphi + \pi)$  geben eine Amplitude  $C \cos(2\pi r/d' \cdot \sin \varphi)$ . Integration über den Kreis gibt

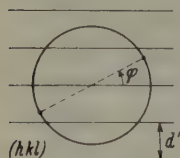


Fig. 2. Zur Berechnung der Streuung an einem Kreise.

$$A = C \int_0^\pi \cos\left(2\pi \frac{r}{d'} \sin \varphi\right) \cdot d\varphi = C\pi J_0\left(2\pi \frac{r}{d'}\right).$$

Für  $r = 0$  muß sich die Streuung eines O-Atoms,  $A = F(O)$ , ergeben, und da  $J_0(0) = 1$ , folgt:  $C\pi = F(O)$ .

1) Kracek, Posnjak und Hendricks, J. Am. Chem. Soc. **53** (1931) 3339; Bijvoet, J. M., J. Am. Chem. Soc. **54** (1932) 625.

2) Kolkmeier, N. H., Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam **28** (1920) 767.

Die Mittelpunkte der Kreise liegen in der Mitte zwischen zwei Si-Atomen, die Ebenen der Kreise stehen senkrecht auf deren Verbindungslinien.

Mittelpunkt des Kreises in:  $\begin{smallmatrix} 111 \\ 888 \end{smallmatrix}$   $\begin{smallmatrix} 1\bar{1}\bar{1} \\ 888 \end{smallmatrix}$   $\begin{smallmatrix} \bar{1}11 \\ 888 \end{smallmatrix}$   $\begin{smallmatrix} \bar{1}\bar{1}\bar{1} \\ 888 \end{smallmatrix}$

Ebene des Kreises parallel:  $(111)$   $(1\bar{1}\bar{1})$   $(\bar{1}11)$   $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

Der Abstand der Schnittlinien der Reflexionsebenenschar  $hkl$  mit einer Kreisebene  $(111)$  findet sich aus

$$(a_w/d')^2 = \frac{2}{3} \{h^2 + k^2 + l^2 - kl - lh - hk\}.$$

Für eine Kreisebene  $\parallel (1\bar{1}\bar{1})$  ist  $h, k, l$ , durch  $h, -k, -l$  zu ersetzen usw. Dann gilt allgemein für die Streuung am Kreise:

$$S = \exp. (2\pi i \frac{1}{8} \Sigma h) \cdot F(O) \cdot J_0(c_r \sqrt{\Sigma (h^2 - kl)})$$

mit  $c_r = 2\pi \frac{r}{a_w} \sqrt{\frac{2}{3}}$ .

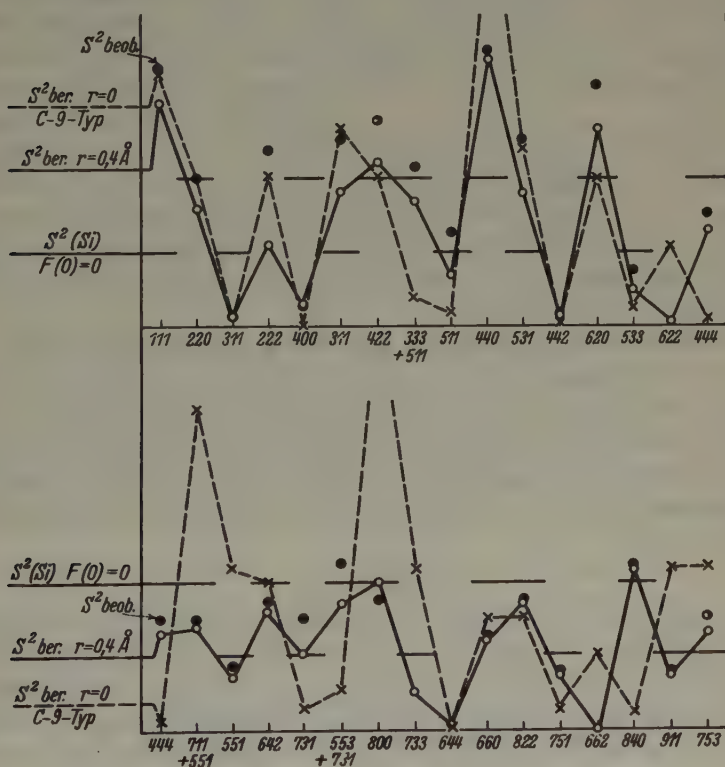


Fig. 3. Vergleich beobachteter und berechneter Werte von  $S^2$ . Die Werte für das Modell mit kreisenden O-Atomen, berechnet für  $r = 0,4 \text{ \AA}$ , gelten gleichfalls für eine statistische Verteilung der O-Atome über Punktlagen, die Punkte des Kreises enthalten.



In dieser Weise wurden für verschiedene Werte von  $r$  die  $S^2$  berechnet. Völlige Übereinstimmung mit den Beobachtungen findet man für  $r = 0,4 \text{ \AA}$ , bei welchem Werte die  $Si-O-Si$  Gruppe dieselbe Gestalt wie in Tief-Cristobalit erhält. Für diesen Wert sind die berechneten und die beobachteten  $S^2$  in Fig. 3 zusammengestellt. Der für den Temperaturunterschied von  $250^\circ$  benötigte Wärmefaktor:  $\exp.(4,2 \sin^2 \vartheta / \lambda^2)$  erscheint bei der großen Härte von  $SiO_2$  nicht befremdend. Der Wert von  $r$  läßt sich etwa einengen in den Bereich:  $0,3 < r < 0,55 \text{ \AA}$ .

### Diskussion.

Die vorgeschlagene Struktur, die alle Röntgendaten vollkommen erklärt, könnte man als gesichert ansehen, wenn nicht noch eine Anordnung möglich wäre, welche zu fast genau denselben Struktur Faktoren führt. Die Punkte  $\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} \dots$  in  $Fd\bar{3}m$  (Mittelpunkte der Kreise) haben die Punktgruppe  $D_{3d} = \bar{3}m$ , und es gibt daher Punktlagen, welche die Ecken eines den Kreisen eingeschriebenen Vielecks umfassen. Die 192 zählige Punktlage (i)  $xyz, \dots$  gibt mit  $x + y + z = \frac{3}{8}$  Zwölfecke, die 96 zählige Punktlage (g)  $xxz, \dots$  mit  $2x + z = \frac{3}{8}$ , und (h)  $\frac{1}{8}, x \frac{1}{4} - x, \dots$  geben regelmäßige Sechsecke. Innerhalb der Beobachtungsmöglichkeiten geben ein solches Vieleck und der umbeschriebene Kreis die gleiche Streuung, so daß man zwischen einer statistischen Verteilung der O über eine (oder mehrere) dieser Punktlagen und dem rotierenden O-Atom auf röntgenographischem Wege nicht entscheiden kann.

Für die Beschaffung des Materials und die Anregung zu diesen Arbeiten bin ich Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt sowie Herrn Dr. F. Laves zu großem Dank verpflichtet; die Hoch-Temperatur-Aufnahmen konnten durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Dr. J. M. Bijvoet im Amsterdamer kristallographischen Laboratorium erfolgen, und wurden von Herrn Amanuensis A. Kreuger in äußerst geschickter Weise besorgt.

### Summary.

Examination of High-Cristobalite with X-ray rotation photographs. The experimental structure factors agree with a structure founded on  $O_h^7 = Fd\bar{3}m$  containing Si in  $000, \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \dots$  and O either a) rotating on a circular orbit of radius circ.  $0,4 \text{ \AA}$  about the line Si-Si as axis or b) distributed statistically over point positions containing points on this orbit.

Eingegangen am 13. März 1937.

## Sulfur-Iodide Crystals $RJ_3 \cdot 3S_8$ : Structure unit and optical Properties.

By C. D. West in Cambridge (Massachusetts).

The isomorphous sulfur-iodide crystals  $RJ_3 \cdot 3S_8$  ( $R$  is  $CH$ ,  $P$ ,  $As$ ,  $Sb$ , but not  $Bi$ ) were first described by Auger<sup>1)</sup> their external crystallography was studied by de Massieux<sup>2)</sup> and their internal crystallography was partly worked out by Hertel<sup>3)</sup>. Since then the size and form of the  $S_8$  molecule has become known through the structure analysis of orthorhombic sulfur by Warren and Burwell<sup>4)</sup>. Preliminary to an analysis of X-ray data for the  $RJ_3 \cdot 3S_8$  crystals I have reexamined their morphology, cell constants and refractive indices. When treated by the method of Hendricks and Deming<sup>5)</sup> the optical properties are found to yield a fairly definite picture of the orientations of the  $RJ_3$  and  $S_8$  molecules of which the crystals are built up.

Crystals of  $CHJ_3 \cdot 3S_8$  and  $AsJ_3 \cdot 3S_8$  for the present study were obtained from  $CS_2$  solution, the same forms also deposit from a warm  $CH_2J_2$  solution. The crystal faces become dull on a few hours' exposure to air. On exposure to light in a closed glass vessel the color darkens, the initially yellow compounds becoming brown ( $CHJ_3$  compound) or red ( $AsJ_3$  compound), but the luster of the faces is retained.

**Morphology.** The following forms previously noted by de Massieux were identified  $11\bar{2}0$ ,  $10\bar{1}0$ ,  $10\bar{1}1$ , each of these being represented by six faces. The new forms  $41\bar{5}0$  (6 faces) and  $01\bar{1}2$  (3 faces) were also established by measurements on a two-circle goniometer. The trigonal crystals probably have three vertical symmetry planes, but lack a symmetry center as shown by the absence of inversions of the two new forms, and by the frequently unlike development of the prisms  $10\bar{1}0$  and  $01\bar{1}0$ . The probable symmetry class is therefore ditrigonal pyramidal  $C_{3v}$  (tourmaline class). Accordingly, the upper and lower faces, as  $10\bar{1}1$  and  $\bar{1}01\bar{1}$ , are to be considered as belonging to different forms. The observed  $\varphi$  and  $\varrho$  values of a crystal of the  $CHJ_3$  compound are given in Table I; for comparison, the  $\varrho$ -values of the trigonal pyramids  $10\bar{1}1$  and  $01\bar{1}2$  are calculated as  $22^\circ 56'$  and  $14^\circ 56'$  respectively from de Massieux's ratio  $c/a = .366$ .

1) C. R. Acad. Sci. Paris **146** (1908) 478.

2) Bull. Soc. franç. Minéral. **32** (1909) 387.

3) Z. physik. Chem. A **15** (1932) 51.

4) J. chem. Physics **3** (1935) 6.

5) Z. Kristallogr. **91** (1935) 290.

Table I. Measured Angles of a  $CHJ_3 \cdot 3S_8$  Crystal.

$hkl$	faces	$\varphi$	$\varrho$
10 $\bar{1}$ 0	3	0° 0'	90° 0'
04 $\bar{1}$ 0	3	60	90
11 $\bar{2}$ 0	6	30	90
41 $\bar{5}$ 0	6	10 53½	90
10 $\bar{1}$ 1	3	0	22 47½
04 $\bar{1}$ 2	3	60	12 15

**Structure Unit.** To establish the unit cell I analysed a Laue photograph taken through the base, and also oscillation and Weissenberg photographs taken about several different axes. The Laue symmetry is  $D_{3d}$ , the simplest unit is an extraordinarily flat rhombohedron containing one formula  $RJ_3 \cdot 3S_8$ ; this has the elements  $r$ ,  $\alpha$ , of the following table, which are derived from the axes  $c$ ,  $a$  of the simplest hexagonal unit containing three formulas. The numerical values of  $c$  and  $a$  are in turn taken from Hertel's measurements. The probable space group is  $C_{3v}^5$ ; this agrees with the pyramidal symmetry of the crystals on the one hand, of the  $RJ_3$  molecules on the other.

	$r$	$\alpha$	$a$	$c$	$c/a$
$CHJ_3 \cdot 3S_8$	14.165	118°55'	24.40	4.44	.182
$AsJ_3 \cdot 3S_8$	14.281	118°55'	24.60	4.48	.182

It will be noted that the morphological axial ratio is double the X-ray value ( $c/a = .366$  resp. .357 for the two compounds according to deMasi-sieux); thus the growth faces 10 $\bar{1}$ 1 and 04 $\bar{1}$ 2 become 20 $\bar{2}$ 1 and 04 $\bar{1}$ 1 respectively in terms of the X-ray axes, etc.

Hertel incorrectly found a hexagonal translation unit containing one formula, and the probable space group  $C_{3v}^1$ ; however, the projection of his structure unit on the basal plane is correct as shown in his Fig. 1. His conclusions are also valid, namely that the  $S_8$  molecule occupies a cylindrical space in the crystal of height 4.4 and diameter 6.6  $AU$ , and that the same molecule has as a minimum symmetry element a plane coinciding with the vertical symmetry plane of the crystal.

Since the publication of Hertel's work, Warren and Burwell (loc. cit.) have shown from an investigation of orthorhombic sulfur that the  $S_8$  molecule is an eight ring having tetragonal symmetry, and indeed of such dimensions and symmetry as to fit nicely into the cylindrical spaces of the  $RJ_3 \cdot 3S_8$  crystals. If the configurations of the individual  $RJ_3$  and  $S_8$  molecules are assumed known, it follows that the complete structure of the  $RJ_3 \cdot 3S_8$  crystal may be defined in terms of three parameters: a

vertical coordinate giving the height of the  $S_8$  molecule, a horizontal coordinate giving its distance from the three-fold axis, and an angle expressing the tilt of its plane (plane normal to the four-fold axis of the molecule) from the basal plane of the crystal.

The known dimensions of the molecules and crystals in question are such as to suggest that the angle of tilt must be small if not zero.

In the following will be described measurements of the refractive indices of the  $RJ_3 \cdot 3S_8$  crystals, and it will be shown how these may be calculated additively from optical constants of the constituent molecules as derived from known refractive indices of  $RJ_3$  and orthorhombic sulfur crystals. It then follows from these considerations also that the angle of tilt is substantially zero.

**Refractive Indices of  $RJ_3 \cdot 3S_8$  Crystals.** With the present crystals it was possible by immersion in liquids of high refractive index<sup>1)</sup> to show that  $\epsilon$  is in the vicinity of 4.8, and  $\omega$  is much greater than 2.05; but quantitative measurements were not possible because of the solubility of the crystals in the liquids. Fortunately a hexagonal crystal with both 1120 and 1010 forms developed has prisms of interior angles of 30 and 60 degrees; with such prisms, refractive indices up to the limits 3.86 and 2.00 respectively may be measured in the minimum deviation position. In the present case  $\omega$  could be measured only through the smaller prism, while  $\epsilon$  was measured through both prisms.

The measurements were made with a Fuess goniometer and a monochromator. Each deviation angle was averaged from paired readings to the right and left of the primary beam. For each crystal the one setting giving the clearest signal was used. Among several crystals of the  $AsJ_3$  compound rather large differences in deviation angles were found. In calculating the results as given in Table II, values of exactly 30 or 60 degrees were assumed for the prism angles. Each value in columns 2, 3 and 5 is the average of measurements of two different crystals (except column 2 under the  $AsJ_3$  compound, where only one crystal was measured). Column 4 is a weighted average of columns 2 and 3. The final values of columns 4 and 5 fall on smooth curves, however they are probably not better than .001 in an absolute sense.

From Table II it is seen that not only the birefringence but also the dispersion of the birefringence of both crystals is large — the latter because the variation of  $\omega$  with wave length is much more marked than that of  $\epsilon$ .

1) West, C. D., Amer. Mineral. 21 (1936) 245.



Table II. Refractive Indices of  $RJ_3 \cdot 3S_8$  Crystals.

(1) $\lambda$	(2) $\epsilon_{90}$	(3) $\epsilon_{30}$	(4) $\epsilon_{av}$	(5) $\omega$	(6) $\omega - \epsilon$
<i>CHJ<sub>3</sub> · 3S<sub>8</sub></i>					
700	1.7795	1.7784	1.7788	2.2143	.4355
675	1.7831	1.7820	1.7825	2.2216	.4391
650	1.7854	1.7865	1.7860	2.2285	.4425
600	1.7928	1.7940	1.7934	2.2477	.4543
589	1.7946	1.7955	1.7951	2.2528	.4577
550	1.8028	1.8034	1.8031	2.2746	.4715
525	1.8094	1.8109	1.8101	2.2937	.4836
550—650			.0171	.0461	.0290
<i>AsJ<sub>3</sub> · 3S<sub>8</sub></i>					
(656			1.8492	2.2735	.4243 <sup>1)</sup>
650	1.8513	1.8495	1.8501	2.2756	.4255
600	1.8607	1.8599	1.8602	2.2986	.4384
589	1.8642	1.8633	1.8636	2.3036	.4400
550	1.8764	1.8747	1.8753	2.3301	.4548
550—650			.0252	.0545	.0293

**Optical Constants of the  $S_8$  Molecule.** Hendricks and Deming (loc. cit.) have shown how, when one knows both the principal refractive indices  $\alpha\beta\gamma$ , or better the principal mol refractions  $A'B'C'$ , of a molecular crystal and also the Euler angles  $\Phi\Theta\Psi$  defining the molecular orientations with respect to the  $A'B'C'$  axes, then the principal mol refractions  $ABC$  of the individual molecules may in some cases be calculated.

Warren and Burwell (loc. cit.) in their analysis of rhombic sulfur showed that the  $S_8$  ring planes fall by chance almost exactly in the  $110$  and  $\bar{1}\bar{1}0$  planes of the crystal. In terms of Euler angles (convention of Hendricks and Deming) this means that  $\Phi = \Psi = 0$ ,  $\Theta = \arctan a/b = 39^\circ 7'$  if  $a/b$  is .8134. From the refractive indices of sulfur for  $D$ -light<sup>2)</sup>, and from the density according to Biltz (Atomchemie der Festen Stoffe. Leipzig, 1934),  $A'B'C'$  of Table III are first calculated; thence, with the foregoing value of  $\Theta$ , are found the tabulated values of  $ABC$ . The closeness of  $B$  and  $C$  to equality argues strongly for the correctness of the analysis of Warren and Burwell.

If conversely the  $S_8$  molecule is assumed to be strictly uniaxial, then its principal mol refractions  $E$  and  $\Omega$  are easily found by setting  $\Omega = C'$  (Table III). From  $E$  and  $\Omega$  thus found,  $\Theta$  is then calculated as  $39^\circ 52'$ , which is within the limits of accuracy of the structure analysis. This simpler method of calculation is repeated in Table III for  $C$ -light.

1) Extrapolated.

2) Merwin, Int. Crit. Tables 7 (1930) 17.

Table III. Optical Constants of the  $S_8$  Molecule.

	$\lambda = 589$	$d = 2.056$	$\Theta = 39^\circ 7'$	$\Theta = 39^\circ 52'$
$\alpha$	1.9579	$A' 60.580$	$A 54.093$	$E 52.904$
$\beta$	2.0377	$B' 63.904$	$B 70.393$	
$\gamma$	2.2452	$C' 71.580$	$C 71.580$	$\Omega 71.580$
	$\lambda = 656$			
$\alpha$	1.942	$A' 59.904$		$E 52.321$
$\beta$	2.049	$B' 63.160$		
$\gamma$	2.2203	$C' 70.743$		$\Omega 70.743$

**Refractive Indices of  $RJ_3$  Crystals.** The refractive indices of  $AsJ_3$  have been given for the C line as  $\omega = 2.59$ ,  $\varepsilon = 2.23$  by Merwin<sup>1</sup>).

For  $CHJ_3$  there are only approximate values to be found in the literature ( $\omega > 1.96$ ,  $\varepsilon = 1.75$ , Bolland). I measured  $\varepsilon = 1.766 \pm .002$  for Na light by the immersion method,  $\omega = 2.11 \pm .02$  from the angular diameters of isochromatic rings given by basal plates of known thickness.

To obtain  $CHJ_3$  crystals of suitable habit for measuring the refractive indices I made observations on crystallization from several solvents. The prismatic habit is favored by allowing hot solutions of  $CHJ_3$  in  $CH_2J_2$  or  $CHBr_3$  to cool. A pyramidal habit is favored by cooling  $C_6H_5NH_2$  solution. From most common solvents the familiar basal plates are obtained; the best development results by the slow evaporation of the  $(CH_3)_2CO$  solution at room temperature, and such plates were used for the measurement of  $\omega$ .

The immersion liquid for matching  $\varepsilon$  was made by mixing saturated solutions of  $CHJ_3$  in  $CH_2J_2$  and in  $C_{10}H_7Br$ , and the crystals were obtained from  $CH_2J_2$  solution.

The determination of  $\omega$  was not so simple. The appropriate equation has been given by M. Berek (Mikroskopische Mineralbestimmung. Berlin. 1924).

$$\Gamma = d\omega \left\{ \sqrt{1 - \frac{\sin^2 e}{\omega^2}} - \sqrt{1 - \frac{\sin^2 e}{\varepsilon^2}} \right\},$$

where  $\Gamma$  is the retardation,  $d$  the thickness of the basal section of the uniaxial crystal, and  $e$  the inclination of the plate away from normal incidence ( $e$  is zero at normal incidence). The solution of this equation for  $\omega$  in terms of  $\varepsilon$ ,  $e$ ,  $\Gamma$  and  $d$  is

$$\omega = \frac{\varepsilon}{(d/\Gamma) \sin^2 e} \left[ \sqrt{\varepsilon^2 - \sin^2 e} \pm \sqrt{\varepsilon^2 + \left( \frac{d}{\Gamma} \sin^2 e \right)^2} \right];$$

for the present case the positive sign is appropriate.

1) Winchell, A. N., Artificial Minerals. New York 1934.

For measuring the  $e$  angles an axial angle apparatus without lenses was improvised, and settings were made on the first and second order «teintes de passage» for which retardations of .590 and 1.180 microns were assumed. The largest uncertainty is in the measurement of the thickness, for which a micrometer having scale divisions of .001 inch or 25.4  $\mu$  was used. Four crystals were measured with the following results:

	$d$ ( $\mu$ )	$e_1$	$e_2$	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_{av}$
1	25.4	27° 22½'	40° 7½'	2.127	2.125	2.126
2	57.15	19 15	27 15	2.081	2.091	2.086
3	106.5	13 —	18 30	2.139	2.135	2.137
4	229.9	9 15	13 30	2.100	2.075	2.088
						2.11 ± .02

**Additivity of Mol Refractions in  $RJ_3 \cdot 3S_8$  Crystals.** If the  $S_8$  molecules in  $RJ_3 \cdot 3S_8$  all have their ring planes parallel to the basal plane of the crystal, then the difference  $E(RJ_3 \cdot 3S_8) - 3E(S_8)$  should yield a calculated value of  $E(RJ_3)$ , for comparison with that derived directly from the observed  $\epsilon$ -index of the  $RJ_3$  crystal; and similarly for the  $\Omega$  values. Conversely, if the calculated  $\Omega(RJ_3)$  were lower, and the calculated  $E(RJ_3)$  were higher, than the observed values, this would suggest that the  $S_8$  ring planes were tilted out of the basal plane of the crystal, an eventuality permitted by the symmetry of the crystal.

Table IV. Additivity of Mol Refractions in  $RJ_3 \cdot 3S_8$  Crystals.

	$CHJ_3 \cdot 3S_8, \lambda = 589$	$AsJ_3 \cdot 3S_8, \lambda = 656$
1. $\omega, \epsilon$	2.2528, 1.7951	2.2735, 1.8492
2. $M, d, V$	1163.24, 2.523, 461.05	1225.13, 2.608, 469.77
3. $\Omega, E$	265.55, 196.20	273.18, 211.19
	Sulfur	Sulfur
4. $3\Omega, 3E$	214.74, 158.71	212.23, 156.96
	$CHJ_3$	$AsJ_3$
5. $\Omega, E$ (calc)	50.81, 37.49	60.95, 54.23
6. $\omega, \epsilon$ (obsd)	2.11, 1.766	2.59, 2.23
7. $M, d, V$	393.80, 4.1955, 93.86	455.69, 4.688, 97.2
8. $\Omega, E$ (obsd)	50.20, 38.85	63.71, 55.38

This comparison is made in Table IV. The density ( $d$ ) values for  $RJ_3 \cdot 3S_8$  are taken from Hertel (loc. cit.), for  $RJ_3$  from Biltz (loc. cit.). The calculated values of line 5 agree tolerably with the observed values of line 8, everything considered. The conclusion is plain that the tilt of the  $S_8$  molecules is negligible.

On a later occasion I hope to give an analysis of X-ray structure data in independent confirmation of this conclusion.

Acknowledgment. For the opportunity to carry out the foregoing measurements in the Mineralogical Laboratories of Harvard University the writer expresses his best thanks to the director, Professor Charles Palache.

Note: Nilakantan, P., Proc. Indian Acad. Sci. 4 A (1936) 419 recently measured the magnetic constants of orthorhombic sulfur and calculated therefrom the inclination of the  $S_8$  ring planes to the  $a$ -axis as  $70^\circ$ . In the terms used above this corresponds to  $\Theta = 20^\circ$ , instead of  $39^\circ 52'$  as derived from the optical constants, or  $39^\circ 07'$  as given by Warren and Burwell in their structure determination. This discrepancy is so large as to throw serious doubt on Nilakantan's conclusion and to suggest the desirability of a repetition of his work.

44 Irving Street Cambridge (Mass.).

Received 4th March 1937.



# Diffusionserscheinungen und Temperaturfelder bei erstarrenden Schmelzen.

Von Josef Müller-Strobel in Schlieren (Zürich).

## 1.

Mutmaßungen über die Entstehung von stengeligen oder rundlichen Kristallgefügen bei erstarrenden technischen Schmelzen wurden schon weitgehend im metallographischen und physikalisch-chemischen Schrifttum geäußert. Das Wachstum<sup>1)</sup> der Kristalle ist besonders bei binären und ternären Systemen charakteristisch. Bedeutenden Einfluß hat das Wachsen auf die mechanische Festigkeit und die Korrosionseigenschaften des fest gewordenen Metalles. Von den meisten Autoren wird die größte Wirkung auf das Gefüge dem jeweils bei der Erstarrung herrschenden ortsabhängigen Temperaturfeld zugeschrieben. Ein Merkmal für die makroskopische Gestaltung ist unbedingt die mittlere Wan-

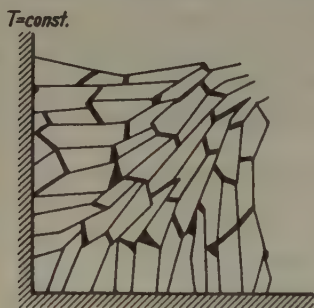


Fig. 1a.

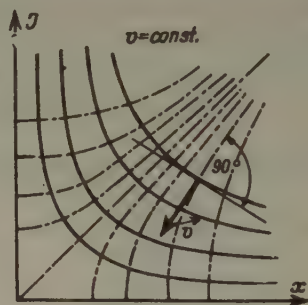


Fig. 1b.

Fig. 1a. Schematische Gefügeausbildung bei der Erstarrung von Metallen im Bereich einer vorspringenden Kante der Kokille.

Fig. 1b. Schematische Darstellung des Gefüges und Wachstums bei stengeligen Kristallen. Geschwindigkeitsfeld  $\vec{v}$  mit den Koordinaten  $x, y$  und den Trajektorien  $\vec{v} = \text{const.}$

derungsgeschwindigkeit der Erstarrungszone. Genügend Tatsachenmaterial beweist, daß bei erstarrenden Schmelzen mit künstlich erzeugten großen Temperaturgradienten das Wachstum stengeliger Kristalle vollständig unterbleibt. Bei kleineren Erstarrungsgeschwindigkeiten entstehen die

1) Kossel, Naturwiss. 18 (1930) 904; Leipz. Vortr. 1928. — Stranski, Z. physik. Chem. 186 (1932) 259. — Stranski und Krastanow, Z. Kristallogr. 83 (1932) 155.

notwendigen Kristallkeime (?) und fördern so die Bildung großer Kristalle. Kurz, die spezifische Keimzahl<sup>1)</sup> ist eine Funktion der Unterkühlungsgeschwindigkeit. Außerordentliche Richtungsabhängigkeit tritt bei dendritischen wie langgestreckten Kristallen sehr augenfällig in Erscheinung, wenn die Schmelze in einer kantig geformten Kokille erkaltet. Fig. 1a zeigt schematisch ein solches makroskopisches Gefügebild. Ordnet man der Erstarrungszone eine Geschwindigkeit zu, so erhält das idealisierte Geschwindigkeitsfeld ein Aussehen nach Fig. 1b. Fast wäre man versucht, es mit einem elektrischen Potentialfeld, das durch konforme Abbildung kantiger Elektroden erzeugt wird, zu identifizieren. Über die Wirkungen der notwendig vorhandenen Richtkraft auf die zu ordnenden Atome herrschen noch verschiedene Meinungen. Gelingt die Aufstellung einer nicht allzu summarischen Relation von Temperaturfeld und den es stets begleitenden Nebenerscheinungen, wie beispielsweise die Diffusion, so ist folgerichtig auch eine tiefere Interpretation der vielen Texturuntersuchungen möglich. Bis heute liegen weder hinreichende noch zuverlässige Ergebnisse über die Diffusionserscheinungen und Kristallbildung<sup>2)</sup> in Metallen bei räumlich und zeitlich veränderlichen Temperaturfeldern vor, ja selbst von den einfachsten Systemen nicht. Daß die Kenntnis der Mechanik dieser physikalischen Vorgänge für die Technik wichtige Konsequenzen zeitigen würde, steht außer Zweifel.

## 2. Diffusionskoeffizient bei erstarrenden Metallen.

Um einige Anhaltspunkte für die Rekonstruktion des Temperaturfeldes bei erstarrenden Ein- und Mehrstofflegierungen mit höchstens reinen Mischkristallen zu erhalten, ist es notwendig, die vielen aus chemischen Analysen hervorgegangenen Verteilungsfunktionen der gemischten Stoffe an gegossenen Probekörpern zu verwerten. Um dieses Vorhaben durchzuführen, seien noch einige Erwägungen beigetragen. Allgemein ist man der Ansicht, daß bei langsamer Abkühlung die Diffusion parallel (= identisch) mit der sogenannten Seigerung geht, was besonders bei Kupferlegierungen stets der Fall ist<sup>3)</sup>. Eine prinzipielle Bedeutung kommt nämlich der Vorstellung von Seigerungserscheinungen nicht zu. Deshalb ist versucht worden, die Diffusion im Temperaturfeld als Summe aller auf Materiebewegung beruhenden Vorgänge zu erfassen und erst später eine Partizipierung vorzunehmen. Ebenso wie bei der

1) Tammann, Lehrb. d. Metallogr.

2) Taylor, Eyring und Sherman, A., J. Chem. Physics 1 (1933) 68; Heindlhofer K. und B. M. Larsen, Trans. Am. Soc. Metal 22 (1924) 865.

3) Sachs, G., Prakt. Metallkunde 1 (1933) 36.

Phasenlehre ist man, um die erste Näherung zu erhalten, gezwungen, Gleichgewichtszustände zu betrachten. Sogleich ergibt sich folgerichtig aus der temperaturabhängigen Konzentration die Temperatur bzw. ihr Feld. Dadurch wird eine Beziehung zwischen *grad T* und dem zu der Legierung gehörenden Zustandsdiagramm geschaffen. Obschon dem Diffusionskoeffizienten ein Mittelwertcharakter zukommt, da alle auf der Konzentrationsänderung beruhenden Erscheinungen mit eingeschlossen sind, ist es der aussichtsreichste Weg zur mathematischen Analyse<sup>1)</sup>.

Die Stoffmenge, die in einem Konzentrationsfeld  $c(x)$  mit dem Konzentrationsgefälle  $dc/dx$  in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit hindurchtritt, ist bestimmt durch den Diffusionskoeffizienten. Praktisch kann man bei mehrteiligen Metallösungen zwei Diffusionserscheinungen unterscheiden (ähnlich der normalen und umgekehrten Seigerung). Die erste ist dadurch gekennzeichnet, daß die Außenschichten in der chemischen Zusammensetzung ebenso von der mittleren Zusammensetzung  $c_I(x)$  abweichen wie die zuerst ausgeschiedenen Kristalle. Der Konzentrationsgang ist ausgedrückt durch die Gleichung

$$c_I(x \rightarrow 0) = f_I(x)_t \cdot c_{I_0}(x_0). \quad (1)$$

Bei der zweiten Art nähert sich hingegen die chemische Zusammensetzung der an die Oberfläche angrenzenden Schichten derjenigen des zuletzt erstarrenden Anteils II der Schmelze.

$$c_{II}(x \rightarrow 0) = f_{II}(x)_t \cdot c_{II_0}(x_0). \quad (2)$$

Wesentlich scheint der Umstand, daß je nach den Abkühlungsbedingungen bzw. der Größe von *grad T* die eine oder andere Art auftreten kann

1) Bradley und Jay, Proc. Roy. Soc. London 136 (1932) 120. — Bei Mischkristallen ersetzen die neu eintretenden Atome meistens nach Zufallsgesetzen die Atome der Grundelemente. Wegen dieser bestehenden Mannigfaltigkeit der dadurch in Legierungen auftretenden Kristallarten oder Phasen ist ein Durchdringen mittels der Phasenlehre nahezu ausgeschlossen.

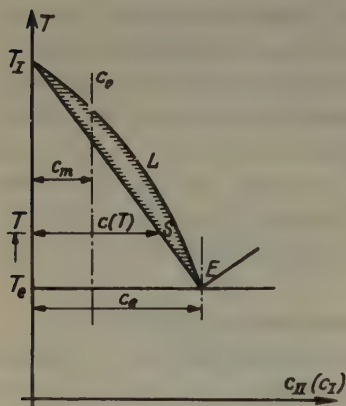


Fig. 2. Zustandschaubild für ein System mit begrenzter Mischkristallbildung.  $T$  Temperatur,  $T_e$  Eutektische Temperatur,  $c_I$ ,  $c_{II}$  Konzentration der Stoffe I bzw. II,  $c_0$  Konzentration bei der Bildung eines eutektischen Gemenges,  $L$  Liquiduslinie,  $S$  Soliduslinie.

(ebenso wie bei der Seigerung). In der Mehrzahl ist der Fall nach Gleichung (2) (Kupferlegierungen) anzutreffen. Da der Stoff II zuletzt erstarrt, also länger in Lösung ist und von ihm am meisten in den Randzonen angereichert wird, sei festgehalten, daß die Diffusion am intensivsten in der Lösung erfolgt. Nach dem Zustandsschaubild Fig. 2 kristallisiert II im Bereiche des eutektischen Punktes  $E$ , und die Diffusion erfolgt gegen die sich ausscheidenden Kristalle hin.

Wir setzen voraus: An den Erstarrungsflächen  $\Xi$  sollen keine weiteren Metallmolekeln mehr hindurchdiffundieren können. Also soll  $\Xi$  für die erste Näherungslösung als undurchlässig betrachtet werden.

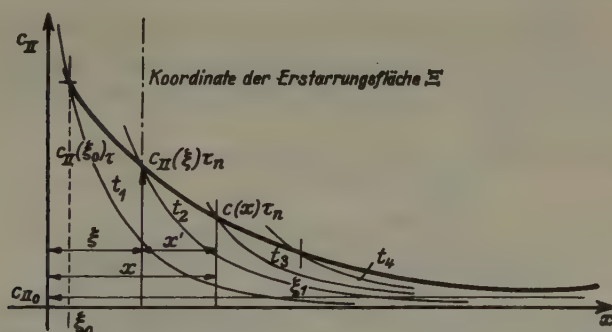


Fig. 3.  $c_{II}$  Konzentrationsverlauf zu Zeit  $t_1, t_2 \dots t_n$  bei fortschreitender Erstarrungsfläche  $\Xi$  mit der Koordinate  $\xi$ .  $\xi$  Koordinate der Erstarrungsfläche  $\Xi$ , abhängig von der Geschwindigkeit der Erstarrungsfläche bzw. Erstarrungszeit  $\tau_n$ .  $x$  allgemeine Koordinate des Konzentrationsfeldes.  $c_{II}(\xi_0)\tau$  Konzentrationsverlauf zur Zeit  $\tau = t_1$  mit der Koordinate  $\xi_0$  der Erstarrungsfläche  $\Xi_0$  (Anfangszustand).  $c_{II}(\xi)\tau_n$  Konzentrationsgang längs  $x$  zur Zeit  $\tau_n = t_2$  mit der Koordinate  $\xi$  der Erstarrungsfläche.  $c_{II_0}$  konstante Anfangskonzentration.  $\xi_1 \gg \xi_0$  Begrenzung.

Wenn dem so ist, wird nach Fig. 3 auch die von der Diffusion herrührende Stoffmenge  $M(II) = c_{II}(x) = c_{II}(\xi)\tau$  im Erstarrungsquerschnitt  $\Xi$  zur Zeit  $t = \tau$  fixiert. Schreitet  $\Xi$  um die Strecke  $\xi$  in die Schmelze hinein (Fig. 3), wozu sie die Erstarrungszeit  $\tau$  braucht, so wird die Koordinate der Erstarrungsfläche  $\xi = f(\tau)$ . Wird die Zeit  $t_n = \tau$  (Fig. 4), so erhalten wir zwei Beziehungen, die eine dargestellt durch die parametrische Kurve  $c_{II}(t_n \equiv \tau)$  und die andere durch die Koordinate  $x \equiv \xi(\tau)$  der Fläche  $\Xi$ . Ihr Schnittpunkt ergibt gerade die Konzentration im Moment des Festwerdens der Lösung. Diese durch die Schnittpunkte erzeugte Kurve (fett gedruckter Kurvenast der Fig. 3) lautet für Stoff II

$$c_{II}(x) = f[\varphi(\tau)]. \quad (4)$$



In praxi sind alle erforderlichen Größen im Mittel meßbar, die Erstarrungszeit  $\tau$  und die aus chemischen Analysen folgenden Endkonzentrationen  $c_{II}(\xi)$ . Um den Diffusionskoeffizienten zu berechnen, muß man berücksichtigen, daß für  $\xi$  die Konzentrationsänderung  $c_{II}(x)$  groß und am Ende  $\xi_1$  der auf höherer Temperatur befindlichen Schmelze vernachlässigbar klein ist. Diesen Erläuterungen entsprechend wird es erlaubt sein, den Punkt  $\xi_1$  in der Herleitung der Diffusionsgleichung sehr weit entfernt anzunehmen. Um keinen merklichen Fehler zu begehen, seien die zulässigen Grenzen  $x = 0$  und  $x_1 = \xi_1/2$  gesetzt. Der interessierende Bereich ist hierin eingeschlossen. Laut Voraussetzung

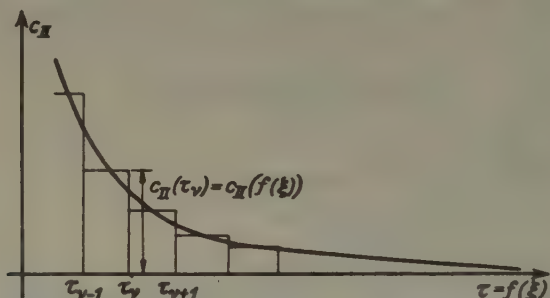


Fig. 4. Verlauf der Konzentration  $c_{II}(\tau_n)$  in Abhängigkeit von der Erstarrungszeit  $\tau$ .  $\tau = f(\xi)$  Erstarrungszeit in Abhängigkeit von der Koordinate  $\xi$  der fortschreitenden Fläche  $\Sigma$ , folglich  $c_{II}(\tau_n) = c_{II}(f(\xi))$ .

betreffend  $c_{II}$  — nur in der Lösung soll Diffusion auftreten — ist es nahelegend, die allgemeine Diffusionsgleichung nur auf die eigentliche Schmelze zu beziehen. Um das durchführen zu können, sei die folgende Modifikation vorgenommen. Bekannt ist uns aus Versuchen die Endkonzentration  $c_{II}(\tau_n)$  zur Zeit  $\tau$ . Bezogen auf die Schmelze ist an der wandernden Grenzfläche  $\Sigma$  eine zeitabhängige Konzentration vorhanden, und zwar ist sie mit  $\tau$  veränderlich. Diese Fragestellung ist berechtigt, da voraussetzungsgemäß die Ausdehnung des erkaltenden Körpers in der  $\xi$ -Richtung für die Ausbildung der Diffusion nicht von Bedeutung ist.  $\Sigma$  ist eine klebende Wand.

Der Einfachheit halber führt man die in Fig. 3 bezeichnete neue Koordinate  $x' = x - \xi$  ein. Für einen isotropen Körper im eindimensionalen Fall lautet die Gleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (5)$$

mit den Grenzbedingungen für

$$x = 0: c_{II}(x = \xi) = f(\xi) = f[\varphi(\tau)] \quad (6)$$

für  $t = 0, x > 0: c_{II}(x = \xi_s) = c_{II_s}$  (Anfangskonzentration). (7)

Da kein isotroper Körper vorliegt, stellt  $D_m$  den mittleren Diffusionskoeffizienten dar. Vorteilhaft zerlegen wir die Aufgabe durch den Ansatz

$$c_{II}(x, \tau) = c' - c'' \quad (8)$$

in zwei Teile, wobei  $c'$  und  $c''$  den folgenden Bedingungen genügen sollen: Für

$$t = 0, x > 0 \text{ soll } c' = 0, c'' = c_{II_s}(x'), \quad (9)$$

$$t = 0, x = 0 \text{ soll } c' = c_{II}(\tau_s), c'' = 0 \quad (10)$$

sein.

Eine Lösung mit der ersten Grenzbedingung läßt sich sofort angeben. Für den  $n$ -fach aufgeteilten Raum mit den Teilgrößen  $\Delta x = 2s$  ergibt sie die Konzentration  $c''$  in Form eines Quellenintegrals

$$c'' = \frac{1}{2\sqrt{\pi D_m t}} \int_0^\infty c_{II_s}(2ns) \{e^{-(2ns-x')^2/4D\tau} - e^{-(2ns+x')^2/4D\tau}\} ds. \quad (11)$$

Um  $c'$  zu finden, ist man gezwungen, die Aufgabe als Grenzfall einer anderen zu betrachten. Die Oberflächenkonzentration  $c'(\tau)$  soll sich in den aufeinanderfolgenden Zeitpunkten  $0, \tau_1 \dots \tau_r$  sprunghaft verändern. Im Intervall  $\Delta\tau = \tau_{r-1} - \tau_r$  nimmt die Funktion den konstanten Wert  $c_{II}(\tau)$  an. Verstehen wir unter  $c'_r(\tau_r)$  gleichzeitig die Lösungen der Differentialgleichung (5), so kann man  $c'$  als eine Summe  $c' = \sum_r c'_r$  ansetzen. Für  $x' = 0$  sollen die genannten Lösungen den Bedingungen

$$c'_r = 0 \text{ für } \tau < \tau_r \text{ und für } \tau > \tau_{r+1} \quad (12)$$

$$c'_r = c_{II}(\tau_r) \text{ für } \tau_r < \tau < \tau_{r+1} \quad (13)$$

genügen. Eine Funktion  $\chi(x', \tau)$ , die zugleich Gleichung (5) befriedigt und für  $\chi(x', \tau) = 0$  bei  $\tau \leq 0$  definiert ist, lautet bekanntlich für  $\tau > 0$

$$\chi(x', \tau) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{x'/2\sqrt{D\tau}}^\infty e^{-\eta^2} d\eta. \quad (14)$$

Setzt man die Partikularlösung allgemein

$$c_r = c_{II}(\tau_r) [\chi(x', \tau - \tau_r) - \chi(x', \tau - \tau_{r+1})], \quad (15)$$

so hat man ein  $c_r$ , das den Bedingungen (12) und (13) vollauf genügt. Es ist also mit Gleichung (16) zu schreiben.

$$c' = \sum_r c_{II}(\tau_r) [\chi(x', \tau - \tau_r) - \chi(x', \tau - \tau_{r+1})]. \quad (16)$$

Verkleinert man die  $\Delta\tau$  unter gleichzeitiger Vergrößerung ihrer Anzahl und bildet den Grenzwert von  $\chi$ , so wird nach Einbezug der Gleichung (14) die Ableitung der Funktion  $\chi$  nach der Zeit

$$\frac{\partial \chi(x', \tau - \vartheta)}{\partial t} = \frac{x'}{2\sqrt{D_m \pi}} \frac{e^{-x'^2/4D(\tau-\vartheta)}}{(\tau-\vartheta)^{3/2}}, \quad (17)$$

worin  $\tau_{n+1} = \vartheta$  gesetzt ist.

Überführung der Summe (16) in ein Integral und Einsetzen des Differentialquotienten ergibt als endgültige Teillösung

$$c'_{II}(\tau) = \frac{x'}{2\sqrt{D_m \pi}} \int_0^\tau c_{II}(\tau) e^{-x'^2/4D(\tau-\vartheta)} (\tau-\vartheta)^{-3/2} d\vartheta. \quad (18)$$

Schreibt man statt  $\tau - \vartheta$  einfach  $\tau$ , so ändert sich obige Gleichung (18) unwesentlich, nur der Nullpunkt der Zeitzählung verschiebt sich. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes kann man, nach der Umwandlung der Integrale in  $\infty$ -Summen, die endgültige Lösung schreiben

$$c_{II}(x', \tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\tau}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{D_m}} \sum_n c_{II}(2ns) (e^{-(2ns-x')^2/4D_m\tau} - e^{-(2ns+x')^2/4D_m\tau}) + x' \sum_0^t c_{II}(\tau) \cdot e^{-x'^2/4D_m\tau} \tau^{-1/2} \right\}. \quad (19)$$

Gleichung 19 stellt eine Kurvenschar (Fig. 5) mit dem Diffusionskoeffizienten  $D_m$  als Parameter dar. Gemeinsam ist der Büschelpunkt  $c_{II}(\xi_0, \tau \rightarrow 0)$ . Eine der Kurven muß identisch mit  $c_{II}(t_n)$  in Fig. 4 sein, bei deren Herleitung ein konstantes  $D_m$  vorausgesetzt wurde. Mittels einer der Natur der Vorgänge entsprechenden Bedingung muß nun  $D_m$  bestimmt werden, da (voraussetzungsgemäß) keine Metallwanderung in die kristallisierenden Moleküle stattfindet. Grenzübergänge, beispielsweise durch Richtungsbestimmung der Tangente im Anfangspunkte  $c_{II}(\xi_0)$ , führen auf große Schwierigkeiten. Der einfachste Weg ist die Nullsetzung der Partiallösung  $c'$ . Zweckentsprechend betrachtet man dann  $\tau$  nur noch das Diffusionsgebiet  $\xi_0 \rightarrow \xi_1$  während einer bestimmten Zeit. Die in das Meßvolumen hineingewanderte Substanzmenge  $S$  wird allgemein

$$\int_0^\tau D_m \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} dt = S. \quad (20)$$

Stellt  $c_{II}(\xi_0, \tau \rightarrow 0)$  den nahezu konstanten Konzentrationsunterschied während der Beobachtungszeit  $t_1 = 0$  bis  $t_2 = \bar{\tau}$  dar, so wird die Menge  $S$

$$S = \int_0^{\bar{\tau}(\xi)} c_{II}(\xi(\tau)) d\tau = \int_0^{\bar{\tau}} D_m \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = 2c(\xi_{0m}) \sqrt{\frac{D_m \bar{\tau}}{\pi}}. \quad (21)$$

Aus ihr berechnet sich die mittlere Diffusionskonstante zu

$$D_m = \frac{\frac{\pi}{2} \cdot \int_0^{\xi} c_{II}(\xi(\tau)) d\xi}{c_{II}(\xi_0) \cdot \bar{\tau}} \quad (22)$$

Dieses Resultat bedeutet natürlich nur die erste Stufe einer exakteren Lösung.

### 3. Das Konzentrationsfeld bei Diffusion durch die Erstarrungsfläche.

Die in Abschnitt 2 gemachte Annahme einer vollständig absorbierenden Erstarrungsfläche  $\Xi$  wird kaum zutreffen. Deshalb wird man eine folgerichtige Erweiterung vornehmen müssen, die darin besteht, Diffusionserscheinungen der Schmelze in das feste Metall oder vom Metall in sich selbst zu berücksichtigen. Messungen<sup>1)</sup> über ein ähnliches Problem liegen bereits vor, jedoch ohne Zusammenhang mit den hier erörterten Bedingungen.

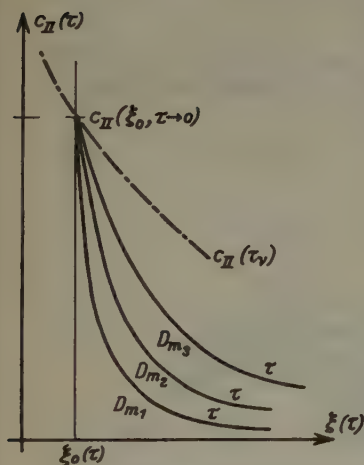


Fig. 5.

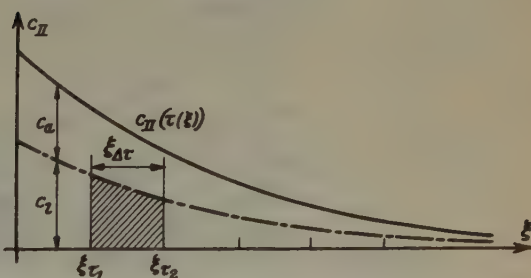


Fig. 6.

Fig. 5.  $c_{II}(\tau)$  Konzentrationsverlauf bei fester Koordinate der Erstarrungsfläche  $\Xi$  und veränderlichen Diffusionskoeffizienten  $D$  nach Gl. 19.  $c_{II}(\xi_0, \tau \rightarrow 0)$  experimentell feststellbare Konzentration im Querschnitt  $\xi_0(\tau)$ .

Fig. 6.  $c_a$  Endkonzentration infolge Absorption im Moment des Erstarrens.  $c_l$  Endkonzentration bei nachfolgender Leitung.

Für undurchlässiges  $\Xi_\xi$  müßte nach der vorherigen Beschreibung die Substanzmenge  $c_x(\tau_n) = c_{II}[f(\xi)]$  (Fig. 5) im Moment der Erstarrung aufgespeichert worden sein. Tritt dieser Zustand wegen der später noch erfolgenden Zuleitung nicht ein, so wird dem Volumen, das sich um  $2 \cdot s$  hinter  $\Xi_\xi$  befindet, eine verhältnismäßig große, einem um  $2 \cdot 2s$  entfernten eine etwas geringere Menge zugeführt. Bedeutete  $c_{II}(\tau_n) = c' + c''$

1) Frankel und Houben: Z. anorg. allg. Chem. **116** (1921) 67. — Grube und Jedele, Z. Elektrochem. **38** (1932) 799. — Grube und Haefner, Z. Elektrochem. **38** (1932) 835.



die gesamte festgehaltene Substanzmenge, so muß jetzt  $c_{II}(\tau)$  in eine durch Adsorption  $c_a$  und eine durch Ableitung  $c_l$  verursachte Komponente nach Fig. 6 aufgeteilt werden,

$$c_{II}(\xi(\tau)) = c_a(\xi) + c_l(\xi). \quad (23)$$

Der Funktion  $c_l(\xi)$  sei ein ähnlicher Verlauf wie  $c_{II}(\xi)$  (Fig. 6) zugeschrieben. Um eine Vorstellung des Funktionsverlaufes zu erhalten (Fig. 7), denke man sich die Erstarrungsfläche  $\Xi_n = \Xi_\xi$  an der Stelle  $2ns = \xi$  festgehalten. Sie besitze gemäß Voraussetzung eine bestimmte Durchlässigkeit. Der Fläche  $\Xi_{n-v} = \Xi_{\xi_{n-v}}$ , die sich im Abstand um  $2vs = \Delta\xi = 2s$  in der schon

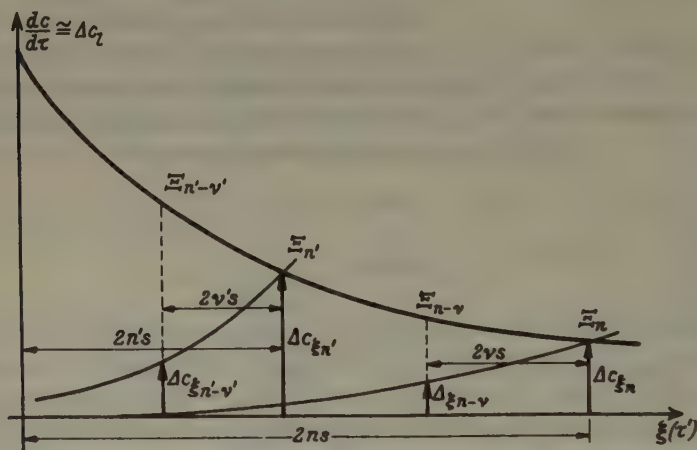


Fig. 7. Konzentrationsänderung des Endzustandes bei nachfolgender Diffusion in die erstarrte Substanz in Abhängigkeit von der Erstarrungsgeschwindigkeit  $\tau$ .  $\Delta c_{\xi_n}$  Konzentrationsänderung am  $\xi_n$ -ten Flächenelement  $\Xi_n$  und  $\Delta c_{\xi_{n-v}}$  am  $\xi_{n-v}$ -ten Flächenelement  $\Xi_n$ .

fest gewordenen Zone befindet, fließt nachträglich die Menge  $\Delta c_{\xi_{n-v}} = \Delta c_{\xi_{n-1}}$ , der um  $2 \cdot 2s$  zurückliegenden Fläche  $\Delta c_{\xi_{n-2}}$ , usw. zu. Das Zeitintervall zwischen dem Erstarren von  $\Xi_n$  und  $\Xi_{\xi_{n-1}}$  ist  $\Delta\tau_n$ . Dem Volumenelement  $\xi_{n-v}$  der Fläche  $\Xi_{n-v}$  diffundiert während des Erkaltungsvorganges die gesamte Substanzmenge

$$S_{\xi_n} = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \Delta c \cdot d\tau = c_l(\xi_0) \quad (24)$$

zu, sofern  $v$  von  $\Xi_n$  her gezählt wird und  $\sum_v \Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$  bedeutet (s. Fig. 8). Dem Volumen  $\xi - 2s$ , das um  $\Delta\delta_n$  später erstarrte, ist eine

um  $\Delta c_{\xi_n-1}$  geringere Menge, nämlich

$$s_{\xi_1} = \int_{\tau_1 - \Delta\tau_n}^{\tau_1} \Delta c \cdot d\tau \quad (25)$$

zugeflossen. Allgemein erfährt das  $n$ -te Volumen eine Zunahme von

$$s_{\xi_n} = \int_{\tau_1 - n \cdot \Delta\tau}^{\tau_1} \Delta c d\tau. \quad (26)$$

Die Änderung pro Zeiteinheit läßt sich nach den vorausgegangenen Erläuterungen auch schreiben

$$\left( \frac{\partial s_{\xi_n}}{\partial \tau} \right)_{\tau_n} = \left( \frac{\partial c_l(\xi_n(\tau))}{\partial \tau} \right)_{\tau_n}. \quad (27)$$

Zu beachten ist der Umstand, daß  $c_l = f(\xi_n)$  und somit das Integral Gleichung (24) (siehe Fig. 9) über die Mengenänderungen  $\Delta c$  gleichfalls



Fig. 8.  $\Delta c_{II}(\tau)_\xi$  Zuwachs der Konzentration des  $n-v \dots n$ -ten Volumenelementes in Abhängigkeit von der Wanderungsgeschwindigkeit der Erstarrungsfläche.

mit  $\xi$  bzw.  $\tau$  veränderlich ist. Schreibt man  $c_{l,n} = f(\xi_n(\tau_n))$ , wird die Konzentrationsänderung pro Zeiteinheit  $\partial c_{\tau_n} / \partial \tau$ , für  $\xi_{\xi_0}$ , und  $\partial c_{\tau_n-1}$ , wenn  $\xi_{\xi_1}$  um  $(n-1) \cdot 2s$  von  $\xi_{\xi_n}$  entfernt ist. Die Gesamtheit der in  $\xi_n$  abzuleitenden Moleküle ist gleich der Summe der Konzentrationsänderungen

$$S_{\tau_n} = \sum_{v=0}^{v=n} \frac{\partial c_{\tau_n-v}}{\partial \tau}. \quad (28)$$

Aus Fig. 8 erkennt man deutlich, daß ein Unendlichwerden von  $n$  sehr unwahrscheinlich ist. Für hinreichend großes  $2ns$  bzw.  $\tau$  wird  $\Delta c_{II}(\tau)_\xi = 0$ . Die Bestimmung der Temperatur und des  $T$ -Gradienten, bei welchen  $c = 0$  stets eintreten wird, ist Aufgabe des Experimentes. Weiter zu bemerken ist, daß für zunehmende  $n$ , d. h. beim Vorliegen weit entfernter Flächen  $\xi$

die  $s_{\xi_n}$  sehr stark abnehmen, denn der Verlauf von  $c_{\xi_n}$  wird immer flacher.

Weiter ist nun die Aufgabe zu lösen: was für ein Konzentrationsfeld muß sich — bezogen auf die anfangs betrachtete Substanz II — ausbilden, wenn gleichzeitig die abgeleitete Substanzmenge an der Grenzfläche variiert. Um zur Lösung zu gelangen, denkt man sich im positiven Halbraum die Schmelze nach Fig. 7 in Teilintervalle  $2s$ , die fest gewordene im negativen Halbraum in  $n - \nu$  Teile aufgeteilt. Aus Symmetriegründen und wegen der Stetigkeit des Diffusionsflusses in der Trennungsebene (für  $x' = 0$ ) muß die Gleichheit

$$\frac{\partial c_1}{\partial x'} = \frac{D^*}{D} (c_{11} - c_{21}) \quad (29)$$

bestehen.  $D^*$  bedeutet den sog. Durchlässigkeitskoeffizienten. Würde der Ableitungsprozeß sich selber überlassen sein, dann müßte entsprechend

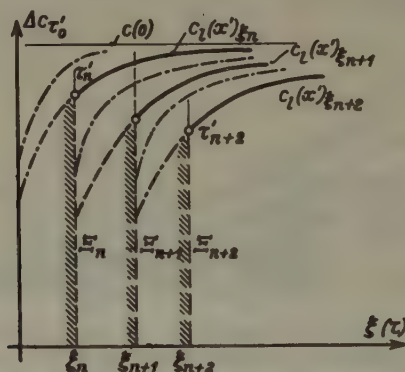


Fig. 9.  $c(0)$  Anfangskonzentration.  $c_1(x')_{\xi_n}$  Konzentrationsverlauf zur Zeit  $\tau_n$  bei der Bildung der Erstarrungsfläche  $\Xi_n$ .  $c_1(x')_{\xi_{n+1}}$  Endverlauf der Konzentration bei der Bildung der Erstarrungsfläche  $\Xi_n$  mit der Koordinate  $\xi_n$  und gleichzeitig Anfangsverteilung (identisch  $c(0)$ ) für die in  $\xi_{n+1}$  erstarrende Fläche  $\Xi_{n+1}$ .  $\tau'$  Zeit des Konzentrationsfeldes bei stetiger Veränderung der Anfangsverteilung, verursacht durch das Wandern von  $\Xi$  und der Abdiffusion in die feste Lösung.

NB: An Stelle von  $\Delta c \tau_0$  sollte die Koordinatenbezeichnung  $c(\xi(\tau))$  stehen.

der Bedingung (29) ein Konzentrationsfeld mit der Änderung  $\Delta c_1$  entstehen, das ursprungsgemäß nur noch von der Anfangsverteilung  $c_1(2ns)$  abhängen würde. Aus dem Experiment ist die pro Zeiteinheit passierende Substanzmenge  $S$

$$S = D \left( \frac{\partial c_1}{\partial x'} \right)_{x'=0} = \sum_{\nu=0}^{n-1} \frac{\partial c_{\tau_{n-\nu}}}{\partial \tau} \quad (30)$$

näherungsweise bekannt, denn das Verhältnis zwischen der an der Erstarrungsfläche aufgestauten und der abgeleiteten Substanz läßt sich angeben. Nach Fig. 9 ist aber eine beständige Veränderung  $\Delta c_{\xi_n}$  anzunehmen. Ist  $\Xi_{\xi_n} = \Xi_n$  entstanden, so wird sich ein bestimmtes Konzentrationsfeld ausbilden, und das während der Zeit  $\Delta\tau = \tau_1 \rightarrow \tau_2$ , in der sich eine neue Fläche  $\Xi_{\xi_{n+1}} = \Xi_{n+1}$  anschließt. Für diese ist nun der letzte Zustand des Konzentrationsfeldes  $c_i(x')_{\xi_n \rightarrow \xi_{n+1}}$  nämlich  $c_i(x')_{\xi_{n+1}}$  zur Zeit  $\tau' = \tau_{n+1}$  die eigentliche Anfangsverteilung. Läßt man den Prozeß so weiterschreiten, dann stellen die zu  $\Xi_n$  gehörenden Anfangsverteilungen das gesuchte Konzentrationsfeld dar. Die in Fig. 9 eingezeichneten Ringpunkte  $\tau'_n \dots \tau'_{n+2}$  sind Punkte des endgültigen Konzentrationsfeldes, wie es Fig. 3 und 4 darstellen.

Ebenso wie in Abschnitt 2 ist der Stoff II als isotrop und homogen bezüglich der Beeinflußbarkeit der Wanderungsgeschwindigkeit der Molekeln aufgefaßt. Die Ausdehnung in der  $x$ -Richtung  $\xi_1 \gg \xi_0$  soll ebenfalls groß sein. Die allgemeine Lösung der Gleichung eines solchen Konzentrationsfeldes mit den Intervallen  $d(2ns) = 2n \cdot ds$  und der vorläufig unbekannten Anfangsverteilung  $c_i(2ns) \equiv c_i(x')_{\xi_n}$  der Fig. 9 wird durch das Quellenintegral

$$c_i(\xi, \tau)_{\xi_n} = \frac{(2n)}{2\sqrt{\pi D \tau}} \int_0^{\infty} (c_i(2ns) e^{-(2ns-x')^2/4D\tau} + c_i(-2ns) e^{-(2ns+x')^2/4D\tau}) ds \quad (31)$$

dargestellt.

Die Konzentrationsänderung an der Stelle  $x' = 0$  wird gleich der Ableitung der Gl. (31) nach  $x'$ .  $c(x' = 0)$ , erhalten durch Integration der Ableitung, wird

$$c(x' = 0)_{\xi_n} = \frac{n}{\sqrt{\pi D \tau}} \int_0^{\infty} (c_i(2ns) + c_i(-2ns)) e^{-(2ns)^2/4D\tau} ds. \quad (32)$$

Umformung des ersten Gliedes durch partielle Integration ergibt mit der an Stelle von  $c_i(2ns)$  gesetzten neuen Funktion  $R(2ns)$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2D\tau} \int_0^{\infty} R(2ns) \cdot e^{-(2ns)^2/4D\tau} 2ns d(2ns) &= R(0) + \\ &+ \int_0^{\infty} R'(2ns) e^{-(2ns)^2/4D\tau} d(2ns). \end{aligned} \quad (33)$$

Bei Stetigkeit der Anfangsfunktion  $c_i(2ns)$  in  $x' = 0$  wird  $R(0) = 0$ . Setzt man den Rest der Gl. (33) in die Kontinuitätsbedingung (29) ein, so geht sie über in



$$\frac{n}{2\sqrt{\pi D \tau}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{(ns)^2}{D \tau}} \left\{ \frac{d}{ds} (c_i(2ns)_{\xi_n} - c_i(-2ns)) - \right. \\ \left. - \frac{2D^*}{D} c_i(2ns)_{\xi_n} + c_i(-2ns) \right\} ds = 0. \quad (34)$$

Da die genannte Bedingung für alle Zeiten erfüllt sein muß, unabhängig von der Lage der Fläche, muß der Ausdruck in der geschwungenen Klammer verschwinden. Für  $c_i'(2ns) = c_i(-2ns)$  ergibt sich die folgende Differentialgleichung (35)

$$\frac{1}{2n} \frac{dc_i'(2ns)_{\xi_n}}{ds} + \frac{2D^*}{D} c_i'(2ns)_{\xi_n} = c_i''(2ns)_{\xi_n} - \frac{2D^*}{D} c_i(2ns)_{\xi_n} \quad (35)$$

mit der Lösung<sup>1)</sup>

$$c_i'(2ns) = e^{-(4D^*/D) \cdot ns} \left\{ \int_0^{2ns} e^{-(2D^*/D) \eta} [c_i''(\eta) - \frac{2D^*}{D} c_i(\eta)] d\eta + \text{const} \right\}. \quad (36)$$

Partielle Integration des ersten Summengliedes in (36) gibt endgültig für  $0 \leq \eta \leq 2ns$

$$\int_0^{2ns} e^{-(2D^*/D) \eta} c_i''(\eta) d\eta = e^{-(2D^*/D) \eta} c_i(\eta) \Big|_0^{2ns} - \frac{2D^*}{D} \int_0^{2ns} c_i(\eta) e^{-(2D^*/D) \eta} d\eta. \quad (37)$$

Einsetzen in die Lösung der Differentialgleichung (35) und Auflösung nach  $c_i(-2ns)$  liefert die Beziehung zwischen  $c(2ns)$  und  $c_i(-2ns)$ , nämlich

$$c_i(-2ns)_{\xi_n} = c_i(2ns)_{\xi_n} \frac{4D^*}{D} e^{-(4D^*/D) \cdot ns} \int_0^{2ns} c_i(\eta) e^{-(2D^*/D) \eta} d\eta. \quad (38)$$

Die gewünschte Lösung für einen beliebigen Anfangszustand folgt nach dem Einsetzen des so gefundenen Ausdruckes (38) in den allgemeinen Ansatz (31)

$$c(x')_{\xi_n} = \frac{n}{\sqrt{D \pi \tau}} \int_0^{\infty} \left\{ c_i(2ns)_{\xi_n} e^{-(2ns-x')^2/4D \tau} + c_i(2ns)_{\xi_n} e^{-(2ns+x')^2/4D \tau} - \right. \\ \left. - \frac{4D^*}{D} e^{-(4D^*/D) ns} \int_0^{2ns} c_i(\eta) e^{-(2D^*/D) \eta} d\eta \right\} ds. \quad (39)$$

In Verbindung mit Gl. (39) bestimmt Gl. (30) nunmehr, wenn ein analytischer Verlauf der Anfangskonzentration vorausgesetzt ist, die abgeleitete Substanzmenge durch die Beziehung

1) Frank und Mises, Die Diff.- und Integralgleichungen der Mechanik und Physik Bd. I, VI, 2 (2). Bieberbach, Theorie der Differentialgleichungen, Berlin 1930, S. 157.

$$\sum_{\nu=0}^{\nu=n} \frac{\partial c_{\tau_n - \nu}}{\partial \tau} = D \left( \frac{\partial c(x')_{\varepsilon_n}}{\partial x'} \right)_{x'=0} = \frac{n \sqrt{D}}{2\sqrt{\pi \tau}} \frac{\partial}{\partial x'} \cdot \left( \int_0^{\infty} c(x')_{\varepsilon_n} ds \right). \quad (40)$$

Soll das  $c$ -Feld der stetigen und vorgeschriebenen Änderung in der Grenzschicht  $\mathcal{E}$  im Zeitintervalle  $\Delta \tau$  ähnlich wie in Fig. 9 folgen, dann muß sich der Randwert entsprechend ändern. Einzig die allererste Verteilung über  $2ns$  muß angenommen werden. Sie kann aber nur einen solchen Betrag erreichen, daß die aus ihr berechnete zweite Verteilung  $c_{\varepsilon_n}(2ns)$  an der Oberfläche die Summengleichung (30) befriedigt. Ob  $c_{\varepsilon_{n+1}}(2ns) = \text{const}$  angenommen werden darf, was möglich sein kann, wenn die Schmelze und Kokillenwandung vor dem Erstarren auf der Temperatur  $T_I$  (Fig. 2) gehalten und plötzlich auf  $T_e$  gesenkt werden<sup>1)</sup>, muß das Experiment zeigen. Immerhin kann durch Variation von  $c_{\varepsilon_n}(2ns)$  und  $\tau'$  eine theoretische Korrespondenz erreicht werden. Wie eingangs S. 468 bemerkt wurde, läßt sich bei Annahme von Gleichgewichtszuständen eine Relation zwischen der Temperatur  $T$  bzw. dem Temperaturfeld und dem Konzentrationsverlauf angeben. Wie sich die einzelnen mathematischen Relationen unter den gestellten Bedingungen verhalten, sei einer nächsten Untersuchung vorbehalten, da es sich hier lediglich um die Problemstellung einerseits und eine allgemeine analytische Beschreibung bei definierten Zuständen andererseits handelt. Es sind Vereinfachungen erreichbar, die sicher der Erhöhung der Anschaulichkeit dienen.

### Zusammenfassung.

Der Beschreibung der prinzipiellen Eigenschaften von Diffusionserscheinungen bei Metallen folgt eine modellmäßige Darstellung einer erstarrenden Schmelze. Untersucht wird das Konzentrationsfeld, das sich ausbildet, sofern eine für die Molekeln undurchlässige Wand angenommen wird. Die Größe der durch Diffusion verursachten Konzentrationsänderung ist aus Versuchen bekannt. Mittels einer Modifikation kann aus den bekannten Diffusionsgleichungen die allgemeine Lösung hergeleitet werden, indem der als Oberfläche wirkenden Erstarrungsfläche  $\mathcal{E}_t$  eine zeitveränderliche Konzentration zugeordnet wird. Dank dieser Formulierung wird es möglich, einen mittleren Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, der seiner Natur entsprechend Einzelprozesse nicht explizite,

1) Die vereinfachte Lösung würde für  $c(x') = c(0) = \text{const.}$  lauten:

$$c_1(y') = \frac{c(0)}{2} \left\{ \psi \left( \frac{x'}{2\sqrt{D\tau}} \right) + e^{\frac{4D^*}{D} \tau'} + \frac{2D^*}{D} x' \left( 1 - \psi \left( \frac{x'}{2\sqrt{D\tau}} \right) \right) + \frac{2D^*}{D} \sqrt{\tau} \right\} + \frac{c(0)}{2}$$

wobei  $\psi(x'/2\sqrt{D\tau})$  das Gauss'sche Fehlerintegral bedeutet.

sondern nur summarisch erfaßt. In Abschnitt 3 ist die Randbedingung dahin erweitert, daß eine durchlässige Oberfläche mit einem neuen Diffusionskoeffizienten zugelassen wird. Die Beziehungen sind streng gültig für jeden erstarrenden Konzentrationsgang. Der spezifische Koeffizient  $D$  ist aus bereits bekannten Untersuchungen zu entnehmen. Die Veränderlichkeit der nicht freien Substanzableitung in  $\mathcal{E}_{\epsilon_n}$  wird so eingeführt, daß das Konzentrationsfeld  $c$ , das sich nach der Erstarrungszeit eines Volumelementes einstellt, gleichzeitig als Anfangsverteilung für den Konzentrationsgang des nächstfolgenden Volumens verwendet wird. Schließlich erhält man eine eindeutige Beziehung für  $c(x')$  der Schmelze. Von großer Wichtigkeit für das Zustandekommen dieser Synthese ist das Bekanntsein der Erstarrungszeit. Ist diese ermittelt, dann kann an Hand des Zustandsdiagrammes das Temperaturfeld näherungsweise rekonstruiert werden.

Eingegangen den 23. Januar 1937.

---

(Contribution from Gates and Crellin Laboratories of Chemistry, California  
Institute of Technology, No. 559.)

## The Crystal Structure of Aluminum Metaphosphate, $Al(PO_3)_3$ .

By Linus Pauling and J. Sherman in Pasadena.

### Abstract.

On the basis of certain assumptions regarding the coordination polyhedra in the cubic crystal aluminum metaphosphate,  $Al(PO_3)_3$ , a structure is formulated which accounts satisfactorily for the observed X-ray data. The unit cube, with  $a_0 = 13.63 \text{ \AA}$ , contains 16  $Al(PO_3)_3$  in the following positions of the space group  $T_d^6 - I\bar{4}3d$ :

- 16  $Al$  in 16c with  $u = 0.117$ ;  
 48  $P$  in 48e with  $x = 0.340$ ,  $y = 0.063$ ,  $z = 0.124$ ;  
 48  $O_I$  in 48e with  $x_I = 0.090$ ,  $y_I = 0.110$ ,  $z_I = 0.800$ ;  
 48  $O_{II}$  in 48e with  $x_{II} = 0.095$ ,  $y_{II} = 0.141$ ,  $z_{II} = 0.245$ ;  
 48  $O_{III}$  in 48e with  $x_{III} = 0.137$ ,  $y_{III} = 0.096$ ,  $z_{III} = 0.986$ .

The crystal contains complexes  $P_4O_{12}$  consisting of four  $PO_4$  tetrahedra with  $P-O = 1.51 \text{ \AA}$ , each of which shares two corners with other tetrahedra and the other two corners with  $AlO_6$  octahedra. Each  $AlO_6$  octahedron (with  $Al-O = 1.83 \text{ \AA}$ ) shares its six corners with six surrounding  $P_4O_{12}$  complexes. The structure of the metaphosphate group in this crystal (the first metaphosphate analyzed) is closely similar to that of the metasilicate group in various metasilicates.

A close similarity in structure of phosphates and silicates is to be expected because of the small difference in size of the phosphorus atom and the silicon atom (difference in ionic radii of  $P^{5+}$  and  $Si^{4+}$ ,  $0.07 \text{ \AA}$ ; difference in univalent covalent radii,  $0.07 \text{ \AA}$ ; silicon being the larger) and because the conditions for tetrahedral coordination are satisfied in both cases. In nearly all silicates which have been thoroughly investigated there have been found  $SiO_4$  tetrahedra, either independent (in orthosilicates) or combined by sharing corners (in complexes  $Si_2O_7$ ,  $Si_3O_9$ , etc.), the  $Si-O$  distance being close to  $1.60 \text{ \AA}$ . Similar structures have been found for a few phosphates. Potassium dihydrogen phosphate,  $KH_2PO_4$ , contains nearly regular  $PO_4$  tetrahedra<sup>1</sup>) with the  $P-O$  distance reported as  $1.56 \text{ \AA}$ ; other orthophosphates also have been found to contain these groups. Because of the violation of the electrostatic valence rule involved in the sharing of corners by phosphorus tetrahedra, complexes of two or more

1) West, J., Z. Kristallogr. **74** (1930) 306; Hendricks, S. B., Amer. J. Sci. **14** (1927) 269.



tetrahedra should be less stable and of less frequent occurrence among the phosphates than among the silicates. Only one structure of this type has been reported. In the cubic pyrophosphates  $MP_2O_7$ , with  $M = Si, Ti, Zr, Sn, Hf$ , and  $U$ , there are present<sup>1)</sup>  $P_2O_7$  groups consisting of two tetrahedra with a common corner (analogous to the  $Si_2O_7$  groups in thortveitite<sup>2)</sup>,  $Sc_2Si_2O_7$ , melilite<sup>3)</sup>,  $Ca_2MgSi_2O_7$ , and hemimorphite<sup>4)</sup>,  $Zn_4(OH)_2Si_2O_7 \cdot H_2O$ ), the  $P-O$  distances being assigned the values 1.52—1.56 Å. We have now determined the structure of aluminum metaphosphate,  $Al(PO_3)_3$ , and have found it to contain complexes consisting of four  $PO_4$  tetrahedra each of which shares two corners with others.

### The Unit of Structure and Space-Group Symmetry.

The experimental investigation of crystals of aluminum metaphosphate has been reported by Hendricks and Wyckoff<sup>5)</sup>, who prepared powder, Laue, and oscillation photographs, using for the last two types single crystals 0.3 mm. on edge. The analysis of the X-ray data in the usual way showed the cubic unit of structure to have the length of edge  $a_0 = 13.63$  Å and to contain 16  $Al(PO_3)_3$ . The space group was shown with high probability to be  $T_d^6 - I\bar{4}3d$ . These investigators then pointed out that the atomic arrangement depends on at least eleven parameters, and stated that further study was impossible at that time, because of the complexity of the structure.

We have verified these results, using data from oscillation photographs taken with  $CuK$  radiation (filtered through nickel) from a small cubo-octahedron (diameter 0.4 mm.) prepared by heating a solution of 5 g. aluminum oxide in 150 cc. phosphoric acid for 24 hours. We have also determined the structure of the crystal by the stochastic method<sup>6)</sup>, a plausible structure, formulated with the use of structural principles and other aids to the intuition, being verified by the comparison of observed and calculated intensities of X-ray reflections.

1) Levi, G. R. and Peyronel, G., *Z. Kristallogr.* **92** (1935) 490; Peyronel, G., *ibid.* **94** (1936) 344. The crystal  $SiP_2O_7$  is of especial interest in that it is the only known oxygen-silicon compound in which silicon has octahedral rather than tetrahedral coordination, the strong tendency of the silicon atom to ligate four oxygen atoms to itself being overcome by the still stronger coordinating power of the smaller and higher-valent phosphorus atom.

2) Zachariasen, W. H., *Z. Kristallogr.* **73** (1930) 1.

3) Warren, B. E., *Z. Kristallogr.* **74** (1930) 131.

4) Ito, T and West, J., *Z. Kristallogr.* **83** (1932) 1.

5) Hendricks, S. B., and Wyckoff, R. W. G., *Amer. J. Sci.* **13** (1927) 494.

6) See Pauling, L., and Sturdivant, J. H., *Z. Kristallogr.* **68** (1928) 239; Pauling, L., *ibid.* **84** (1933) 442.

## The Prediction of a Structure.

The sets of equivalent positions provided by the body-centered space group  $T_d^6$  are:

12 a: $\frac{3}{8} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{8} 0 \frac{3}{2}, \text{etc.},$	$S_4 - \bar{4};$
12 b: $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{8}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{8}, \text{etc.},$	$S_4 - \bar{4};$
16 c: $u u u, u \bar{u} \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + u \frac{1}{2} + u \frac{1}{2} + u, \text{etc.},$	$C_3 - 3;$
24 d: $u 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u 0 \frac{3}{2}, \text{etc.},$	$C_2 - 2;$
48 e: $x y z, \text{etc.},$	$C_1 - 1.$

As mentioned above, it is probable that quinequevalent phosphorus shows the coordination number four, surrounding itself with four oxygen ions at the corners of a nearly regular tetrahedron, with the phosphorus-oxygen distance equal to about 1.53 Å. The coordination number of aluminum is usually six or four. The electrostatic valence rule<sup>1)</sup> requires the value six in this case, by the following argument. Each  $PO_4$  tetrahedron in a metaphosphate must share two of its corners with other tetrahedra to achieve the stoichiometric composition  $PO_3$ , these shared oxygen ions being held by two electrostatic bonds of strength  $\frac{5}{2}$ . (The deviation of the total bond strength from 2 is large, but is unavoidable in a metaphosphate.) The unshared oxygen ions, of which there are 96 in the unit, are held by only one phosphorus bond, of strength  $\frac{5}{2}$ ; hence each must also be reached by an aluminum bond. As there are 16 aluminum ions in the unit, which are necessarily equivalent, each has the coordination number six, the strength of an aluminum bond being  $\frac{1}{2}$ , and the aluminum-oxygen distance about 1.90 Å.

The aluminum octahedra are equally spaced along the four non-intersecting trigonal axes. The phosphorus tetrahedra may or may not be all equivalent. Let us assume tentatively that they are equivalent. Each must then share two corners with others. This can be done in a number of ways, some of which are illustrated in metasilicates. There may occur rings of six tetrahedra, as in beryl,  $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ ; or of four tetrahedra<sup>2)</sup>; or of three tetrahedra, as in benitoite,  $BaTiSi_3O_9$ ; or of some other number; or the tetrahedra may be linked into infinite chains, as in diopside,  $CaMg(SiO_3)_2$ . Rings of six tetrahedra,  $P_6O_{18}$ , are not possible, however, in this case, inasmuch as their centers would occupy eight equivalent positions in the unit, and such positions are not provided by

1) Pauling, L., J. Amer. Chem. Soc. 51 (1929) 1040.

2) No metasilicate structure is known to contain isolated rings of four tetrahedra; however, the group occurs in many crystals as part of a larger tetrahedral framework.

$T_d^6$ . The only rings possible are the four tetrahedron ring (at 12a or 12b) and the three-tetrahedron ring (at 16c); and of these the latter is ruled out by spatial considerations, the aluminum octahedra being so close together along the trigonal axes as not to permit the insertion of  $P_3O_9$  rings.

We are thus left with four-tetrahedron rings, as shown in Fig. 1. The centers of these are at positions 12a (or 12b, which leads to no additional arrangements). Let us now consider an aluminum ion at  $\frac{1}{4} + u \frac{1}{4} + u$

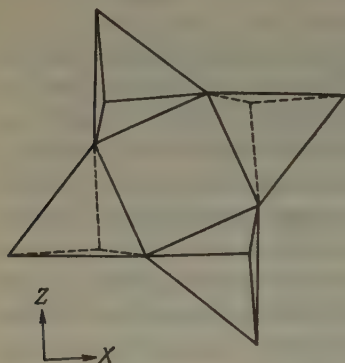


Fig. 1. Ring of four tetrahedra forming  $P_4O_{12}$  group in aluminum metaphosphate.

$\frac{1}{4} + u$ . It is surrounded by six oxygen ions, which form corners of tetrahedra in the six rings at  $\frac{3}{8} 0 \frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4} \frac{3}{8} 0$ ,  $0 \frac{1}{4} \frac{3}{8}$ ,  $\frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{5}{8}$ ,  $\frac{5}{8} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ , and  $\frac{1}{4} \frac{5}{8} \frac{1}{2}$ , and in consequence should be approximately equidistant from these six points, the separation being 5.4 Å or somewhat less. It is equidistant from these six points when the parameter  $u$  assumes the value  $\frac{1}{12}$ , the distance then having the not unreasonable value 4.73 Å.

After an unsuccessful effort to carry out the further analytical treatment of the structure, we resorted to the construction and measurement of a model, a procedure first applied to brookite<sup>1</sup>).

Regular tetrahedra and octahedra, with edges about 7.1 cm in length, corresponding to a scale of  $1 \text{ Å} = 2.73 \text{ cm}$ ., were constructed of bristol board and bookbinders' tape, and were fastened together with copper wire so as to share corners as described above (Fig. 2). Careful measurement of the edge of the unit of structure of the model gave 38.1 cm., or 13.95 Å, in gratifying agreement with the observed value of 13.63 Å. Measurements were then made of the atomic positions, leading to the following results:

16 Al in 16c with $u$	= 0.117;		
48 P in 48e with $x$	= 0.340,	$y$	= 0.063, $z$ = 0.124;
48 $O_I$ in 48e with $x_I$	= 0.090,	$y_I$	= 0.110, $z_I$ = 0.800;
48 $O_{II}$ in 48e with $x_{II}$	= 0.095,	$y_{II}$	= 0.141, $z_{II}$ = 0.245;
48 $O_{III}$ in 48e with $x_{III}$	= 0.137,	$y_{III}$	= 0.096, $z_{III}$ = 0.986.

These parameters cannot be considered as very accurate. They do not correspond to regular tetrahedra and octahedra as postulated, but involve

1) Pauling, L., and Sturdivant, J. H., Z. Kristallogr. **68** (1928) 239.

distortions corresponding to changes in the oxygen-oxygen distances of  $\pm 0.1 \text{ \AA}$ , as shown by calculation. An effort to improve the parameter values analytically was unsuccessful.

### Verification of the Structure.

In Tables 1 and 2 there are given observed intensities of reflection of various simple planes on powder and oscillation photographs and intensities calculated for the suggested structure. The observed intensities

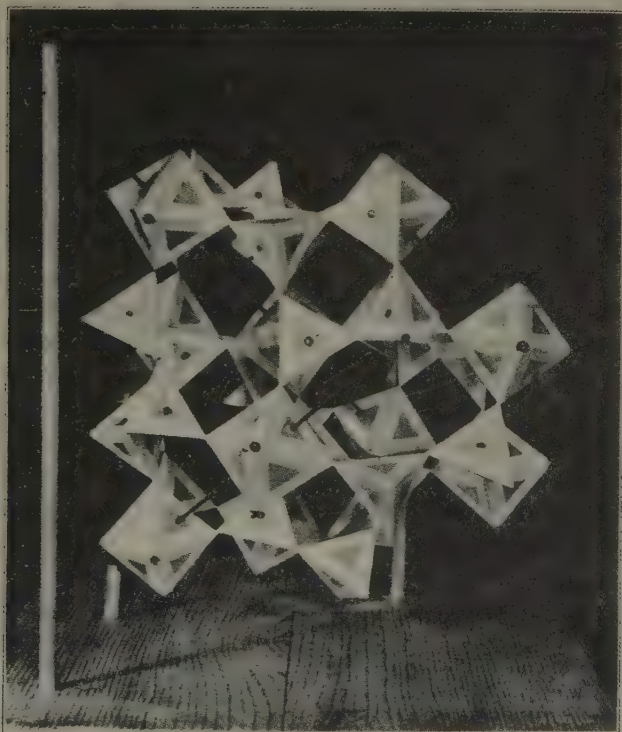


Fig. 2. Model of the aluminum metaphosphate structure, showing phosphorus tetrahedra and aluminum octahedra.

in Table 1 are from the powder photographs of Hendricks and Wyckoff, our visual estimates agreeing closely with their own. The values given in Table 2 are our visual estimates from an oscillation photograph prepared by Hendricks and Wyckoff with molybdenum radiation and from similar photographs taken by us with copper radiation. We are greatly



indebted to Dr. S. B. Hendricks and Dr. R. W. G. Wyckoff for lending us their original X-ray photographs.

Table I: Powder Data for  $Al(PO_3)_3$ 

$\{hkl\}$	$I_{\text{calculated}}$	$I_{\text{observed}}$
211	4.0	2
220	2.5	1
310	14.6	15
321	9.0	9
400	18.4	7
420	2.1	3
332	5.4	5
510, 431	3.6	4
521	1.1	1
440	0.1	0
530	1.7	2

Table II. Oscillation-photographic data for  $Al(PO_3)_3^1$ 

	(101)	(202)	(303)	(404)	(505)	(606)
$a$	0.0	1 1.0	$a$ 0.0	$a$ 0.0	$a$ 0.0	0.1 0.2
	(002)	(103)	(204)	(305)	(406)	(507)
$a$	0.0	4 2.8	1 0.6	0.7	0.4 0.0	0.5 0.4
	(004)	(105)	(206)	(307)	(408)	(608)
15 18	0.4 0.3	0.6 0.4	$a$ 0.0	0.2 0.1		0.2 0.2
	(006)	(107)	(208)	(309)		
$a$	0.0	0.2 0.5	1 0.5	0.8 0.5		
	(008)	(109)				
1.5 2.0	0.1 0.1					

The calculated values in Tables I and II were computed in the usual way. Pauling-Sherman  $f$  values<sup>2)</sup> were used, and all factors were considered in the intensity expression, including an estimated temperature factor,  $e^{-(h^2+k^2+l^2)/100}$ . Because of the complexity of the structure the intensity calculations were very laborious.

It is seen that there is excellent agreement between observed and calculated intensities, with a few exceptions. The calculated intensity for (004) is about twice the observed value in Table I. The discrepancy can hardly be due to errors in the parameter values, but may be the result of primary extinction for this reflection, which is the strongest reflection

1) Of the two numbers below each set of indices, that on the left gives the observed intensity ( $a$  signifying absent) and that on the right the calculated intensity.

2) Pauling, L., and Sherman, J., Z. Kristallogr. 81 (1932) 1.

of the crystal. The other points of disagreement may arise in part from small errors in the parameter values. The agreement in general is so striking as to make it extremely probable that the suggested structure is essentially correct. Because of the fact that the intensity comparisons have been made only for relatively simple planes (with interplanar distances greater than  $1.4 \text{ \AA}$ ), however, the atomic positions can be considered as experimentally verified only to within about  $0.1 - 0.2 \text{ \AA}$ .

### Description of the Structure.

The structure found for aluminum metaphosphate, shown in Fig. 2, is a very simple one from the standpoint of coordination theory. It consists of aluminum octahedra, all of which are equivalent, and phosphorus tetrahedra, all of which are likewise equivalent, joined by shared corners, each oxygen atom being common to two polyhedra. The tetrahedra are combined into groups of four, as shown in Fig. 1, with the composition  $P_4O_{12}$ . Of the twelve oxygen atoms in such a group, four are shared between two tetrahedra. The remaining eight are shared with eight different aluminum octahedra which surround the  $P_4O_{12}$  complex, two on each of four adjacent trigonal axes. Each aluminum octahedron shares its six corners with six different  $P_4O_{12}$  complexes which surround it.

The interatomic distances corresponding to the parameter values found by measurement of the model are  $P-O = 1.51 \text{ \AA}$  and  $Al-O = 1.83 \text{ \AA}$ . The polyhedra are nearly regular; the edges of the  $PO_4$  tetrahedron have the average value  $2.47 \pm 0.10 \text{ \AA}$  (the variations of the individual values 2.52, 2.62, 2.40, 2.36, 2.56, 2.37 are not significant), and those of the  $AlO_6$  octahedron the average value  $2.58 \pm 0.05 \text{ \AA}$  (three each at 2.61, 2.57, 2.57, and  $2.52 \text{ \AA}$ ). It is probable that the parameter values are slightly inaccurate, and that the  $P-O$  and  $Al-O$  distances are two or three percent larger than the values given above.

Received, 1<sup>st</sup> March 1937.

---

# Über Sulfate und Phosphate mit ähnlichem Kristallgitter.

Von B. Goßner in München.

## Einleitung und Inhaltsübersicht.

Ähnliche enge strukturelle Beziehungen, wie man sie an mehreren Beispielen zwischen Silikaten und Phosphaten von entsprechender Zusammensetzung beschrieben hat, sind auch zwischen Sulfaten und Phosphaten mit der gleichen Zahl der unterscheidenden Metallionen bei ähnlichen Volumen derselben zu erwarten.

Schon G. F. Prior<sup>1)</sup> hat auf eine Ähnlichkeit der kristallographischen Konstanten von Brushit und Gips hingewiesen. F. Halla<sup>2)</sup> hat Pulverdiagramme der beiden Mineralien verglichen und festgestellt, daß auch diese einander ähnlich sind, wobei allerdings das angewandte Verfahren die Erkennung der wirklichen Beziehungen zwischen den Gittern nicht gestattete. Beispiele der Kristallähnlichkeit von Sulfaten und Phosphaten haben auch W. Lange<sup>3)</sup> und P. C. Ray<sup>4)</sup> gefunden.

Es ist uns möglich geworden, für die auf kristallchemischer Grundlage beruhende Vermutung nicht nur in der röntgenographischen Untersuchung von Beispielen die Bestätigung zu erbringen, sondern auch in der Ermittlung der Konstanten des Kristallgitters zu zeigen, daß sehr nahe strukturelle Beziehungen, etwa vom Grade der Gitterähnlichkeit isomorpher Stoffe, bestehen.

Wir haben den Fall Gips-Pharmakolith und den Fall Alunit-Hamlinith untersucht. Es standen jeweils nur kleine Kristalle in Bruchstücken zur Verfügung. Trotzdem war es möglich, Drehspektrogramme von befriedigender Beschaffenheit und in einer für die Raumgruppenbestimmung mehr als ausreichenden Anzahl beizubringen.

### 1. Gips $SO_4Ca \cdot 2H_2O$ — Pharmakolith $[AsO_3(OH)]Ca \cdot 2H_2O$ .

Über dieses Beispiel enger struktureller Beziehungen zwischen einem Sulfat und einem Arsenat mag hier nur kurz berichtet werden. In der folgenden Tabelle sind die Konstanten (in Å) des Pharmakoliths jenen des Gipses gegenübergestellt:

1) Mineral. Mag. London 18 (1903) 217.

2) Z. Kristallogr. 80 (1931) 349.

3) Ber. dtsch. chem. Ges. 62 (1929) 793.

4) Nature 126 (1930) 310.

	$a$	$b$	$c$	$\beta$	$z$	Mol.-Vol. $\cdot 10^{24}$ ccm
Gips	40,47	15,15	6,28	98° 58'	8	123
Pharmakolith	40,97	15,40	6,29	96 36	8	131,5

Die für den Gips angegebenen Werte sind früheren Untersuchungen<sup>1)</sup> entnommen, unter Verwendung der in den Handbüchern bisher gebräuchlichen Aufstellung der Kristalle. Die Untersuchung des Pharmakoliths ist an anderer Stelle<sup>2)</sup> ausführlicher mitgeteilt. Im besonderen ist dort dargelegt, daß das Arsenat in seiner bisherigen Aufstellung mit dem Sulfate trotz einer gewissen Ähnlichkeit im Achsenverhältnis nicht vergleichbar, daß vielmehr eine Umstellung gemäß den Transformationsgleichungen  $h' = -l$ ,  $2k' = k$ ,  $2l' = -h$  vorzunehmen ist;  $(hkl)$  sind die der früheren Aufstellung zugehörigen Indizes.

Die Ähnlichkeit der beiden Salze in ihren Gitterkonstanten ist groß. Bei der  $c$ -Achse ist eine Verschiedenheit nicht erkennbar; die beiden andern Parameter sind beim Pharmakolith um 2% bzw. 5% größer als beim Gips.

## 2. Alunit $[S_2O_8](AlO_2H_2)_3K$ — Hamlinit $[P_2O_7(OH)](AlO_2H_2)_3Sr$ .

Die dem trigonalen System angehörenden Kristalle der beiden Salze sind stark pseudokubisch, bei einem Winkel  $\alpha \sim 90^\circ$  des Grundrhomboeders in der bisherigen Aufstellung. Die röntgenographische Untersuchung ergab bald, daß das durch dessen Kanten bestimmte Parallelepiped den vierfachen Bereich des Elementarparallelepipeds umfaßt. Dieses selbst hat die Gestalt des Rhomboeders  $(11\bar{1})$  der bisherigen Aufstellung mit den Konstanten:

	$\alpha$	$a$	$z$	Mol.-Vol. $\cdot 10^{24}$ ccm
Alunit	59° 2'	7,05 Å	1	242,5
Hamlinit	61 28	6,82	1	232,2

Der Bestimmung der Raumgruppe dient folgende Tabelle berechneter und vorwiegend aus Schichtlinienabständen abgeleiteter Parameter

Parameter	Alunit		Hamlinit	
	beob.	ber.	beob.	ber.
$[100]$	—	7,05	—	6,82
$[1\bar{1}\bar{1}]$	9,90	—	9,76	—
$[0\bar{1}\bar{1}]$	6,97	—	6,97	6,98
$[2\bar{1}\bar{1}]$	12,0	12,08	—	12,08
$[111]$	17,28	17,25	16,54	16,53

1) Wooster, W. A., Z. Kristallogr. **94** (1936) 375.

2) Fortschr. Mineral., Kristallogr. u. Petrogr. **21** (1937) 34.



(in Å), bezogen auf den Elementarbereich von der eben angegebenen Gestalt.

Die Werte 9,90 Å bzw. 9,76 Å stellen die Kantenlängen des vierfach primitiven, in der bisherigen Aufstellung mit (100) bezeichneten Rhomboeders mit  $\alpha = 89^\circ 9'$  bzw.  $91^\circ 16'$  dar. Sie sind abgeleitet aus den Reflexen 200, 400, 600, 800 seiner Flächen und der Berechnung der übrigen Parameter zugrunde gelegt.

Gemäß der Tabelle kommt den Kristallen tatsächlich ein Elementarkörper von rhomboedrischer Gestalt zu. Die Prüfung ergab, daß die Kristalle des Alunits nicht piezoelektrisch sind. Die bisherige Annahme, daß sie der trigonal-skalenoedrischen Klasse zugehören, findet damit eine Bekräftigung. 111, 222, 333 sind die für die Basis beobachteten Reflexionen. Die Kristalle sind also der Raumgruppe  $D_{3d}^5$  zuzuordnen.

Auf Grund der Kenntnis der Raumgruppe und der Ionenradien ( $K^{1+}$  4,33,  $S^{6+}$  0,34 und  $O^{2-}$  1,32) lassen sich Angaben bezüglich der Anordnung der Atome ableiten.

Angesichts des stark pseudokubischen Charakters der Kristalle kann man für vier Radikale  $(SO_4)_2K$  ein würfeliges Gitter der Raumgruppe  $O_h^5$ , von der  $D_{3d}^5$  eine Untergruppe ist, konstruieren, mit folgender Verteilung:

4 K: 000,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ;

8 S:  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$ ,  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ ,  $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$ ;

32 O:  $mmm$ ,  $m\bar{m}\bar{m}$  usw.

mit  $m \sim 0,15$  bei einem Abstand  $K - O = 2,65$  Å.

Der Anteil  $S_2K$  zeigt die gleiche Anordnung wie Fluor und Calcium im Fluorit. Zwischen je einem K- und einem S-Atom liegt ein Sauerstoffatom. Es ist der Abstand  $S - O = 0,34 + 1,32 = 1,66$  Å. Das K-Atom ist von acht O-Atomen umgeben.

Die Länge der Diagonalen dieses Würfels wird  $4 \times (1,33 + 2,64 + 0,34) = 17,24$  Å, seine Kante  $a = 9,95$  Å. Man erkennt hier die entsprechenden beim Alunit gefundenen Werte wieder. Der Bau des Radikals  $(SO_4)_2K$  dürfte somit in großer Annäherung erkannt sein. Der konstruierte würfelige Elementarbereich erscheint im Kristallgitter des Sulfates schwach deformiert zum würfelähnlichen Rhomboeder mit zentrierten Flächen.

Der Komplex  $SO_4-K-SO_4$  ist im Kristallgitter in einem zusammenhängenden Gerüst dargestellt, dessen K-Atom ein Symmetriezentrum zukommt.

Dem Hamlinite ist jedenfalls ein ähnliches Gerüst eigen. Aber wenn man das einzelne H-Atom als enger gebunden an ein O-Atom ansieht, ergibt sich ein Komplex  $PO_4-Sr-PO_3(OH)$ ; gegenüber dem Alunit mit den

beiden gleichwertigen  $SO_4$ -Radikalen sind jetzt in  $PO_4$  und  $PO_3(OH)$  zwei ungleichwertige Bestandteile gegeben. Ein solches Gitter ist nicht der Raumgruppe  $D_{3d}^5$  zuzuordnen, sondern einer solchen ohne Symmetriezentren. Die Kristalle können somit auch nicht der Raumgruppe  $C_{3i}^2$  zugehören. Sie fügen sich der Raumgruppe  $C_{3v}^5$ , einer andern Untergruppe von  $D_{3d}^5$ , ein. Leider stehen vorerst nicht genügend Kristalle zur Verfügung, um die Prüfung auf die die Klasse  $C_{3v}$  kennzeichnende Piezoelektrizität vorzunehmen.

Die Lage der drei  $Al$ -Atome und der sechs  $OH$ -Ionen innerhalb des Gerüstwerkes des Komplexes  $SO_4-K-SO_4$  kann nicht mit Bestimmtheit angegeben werden. Die ersteren liegen im trigonalen Elementarbereich mit  $z = 1$  entweder in  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  oder in  $\frac{1}{2}00$ ,  $0\frac{1}{2}0$ ,  $00\frac{1}{2}$ , die letzteren entweder auf den Spiegelungsebenen oder auf den zweizähligen Drehungsachsen. Allgemeine Punktlagen sind nicht besetzt.

Für die Einfügung des Gerüstwerkes des Komplexes  $SO_4-K-SO_4$  ergibt sich einerseits:  $1K$  in  $000$ ,  $2S$  in  $[mmm]$  und  $[\bar{m}\bar{m}\bar{m}]$  mit  $m \sim \frac{1}{4}$ ,  $2O$  zwischen  $K$  und  $S$  auf den trigonalen Drehungsachsen und die sechs restlichen Sauerstoffatome auf den Symmetrieebenen, entsprechend den oben genannten tetraedrischen  $SO_4$ -Radikalen. Bringt man die drei  $Al$ -Atome nach  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$  oder nach  $\frac{1}{2}00$ ,  $0\frac{1}{2}0$ ,  $00\frac{1}{2}$ , den Mittelpunkten von Rechtecken mit Seiten von 2,65 und 3,1 Å Länge, in deren vier Ecken  $O$ -Atome liegen, dann finden sich im konstruierten Gitter ( $\alpha = 60^\circ$ )  $O$ -Atome, an welche je ein  $K$ -, ein  $S$ - und zwei  $Al$ -Atome gebunden sind. Ein solches Ergebnis widerspricht der Forderung der Valenz.

Eine zweite Möglichkeit der Gruppierung ist die folgende:  $1K$  in  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ,  $2S$  wie oben und die zugehörigen  $(2 + 6)$   $O$ -Atome in der dieser Einfügung des  $S_2K$ -Komplexes entsprechenden Verteilung. Es ergibt sich die gleiche Unstimmigkeit gegenüber den Forderungen der Valenz wie vorher. Dieses Ergebnis deutet an, daß bei Wahrung des pseudokubischen Charakters innerhalb des Gitters Deformationen von gewissem Umfang vorliegen, die allerdings nicht ermittelt wurden.

Der Übergang vom Alunit zum Hamlinite vollzieht sich in einer gebundenen mehrgliedrigen Vertretung. Der Ersatz  $S_2 = P_2H$  ist begleitet von dem Eintritt des zweiwertigen  $Sr$ -Atomes für ein einwertiges  $K$ -Atom. Demgegenüber liegt im Falle Gips-Pharmakolith die einfachste mögliche Vertretung, dargestellt in  $S = AsH$ , vor.

### Zusammenfassung.

In den Stoffpaaren Gips-Pharmakolith und Alunit-Hamlinite ist je ein Sulfat und ein Phosphat mit großer Ähnlichkeit des Kristallgitters gegeben.

Den Kristallen des Alunits kommt ein rhomboedrischer Elementarkörper mit  $a = 7,05 \text{ \AA}$  und  $\alpha = 59^\circ 2'$  zu, der ein Molekül enthält. Unter Zuhilfenahme von Vorstellungen über die Größe der Atomradien ergibt sich, daß der Komplex  $SO_4-K-SO_4$  ein zusammenhängendes Gerüst mit der Symmetrie der Raumgruppe  $D_{3d}^5$  bildet, das dem Gitter des Fluorits in der Gruppierung der  $K$ - und  $S$ -Atome ähnlich ist. Das  $K$ -Atom liegt in der Mitte oder im Eckpunkt des primitiven Rhomboeders.

Im ähnlichen Gitter des Hamlinits mit den Konstanten  $\alpha = 61^\circ 62'$  und  $a = 6,82 \text{ \AA}$  erscheint das Fehlen der Symmetriezentren innerhalb des Gerüsts des Komplexes  $PO_4-Sr-PO_3(OH)$  wahrscheinlich. Dann würde die Zugehörigkeit zur Raumgruppe  $C_{3v}^5$ , also zur ditrigonal-pyramidalen Klasse sich ergeben.

Herrn Dr. O. Kraus danke ich für seine wertvolle Mitwirkung, die es ermöglichte, trotz mangelhafter Beschaffenheit der Kristalle die erforderlichen Drehspektrogramme beizubringen.

Eingegangen, 18. März 1937.

# The Mathematical Expression of Charge Distribution in a Space Lattice.

By Vivian A. Johnson, Lafayette, Ind.

It is generally assumed that the forces holding a solid body together are of an electrical nature. Their direction in the solid is determined by the symmetry properties of the crystal. In the simplest way one can assume that charged particles are located at the points of a space lattice, the symmetry of which will change from substance to substance. This assumption has been used with great success by Ewald, Born, and others, but it is rather curious that the trigonometric expansions used have never been proved to be convergent<sup>1</sup>).

In the theory of crystal lattices a parallelo-piped with the boundaries  $x = \pm a/2$ ,  $y = \pm b/2$ ,  $z = \pm c/2$  is used as a unit cell to build a lattice with the corner points  $\{(k + \frac{1}{2})a, (m + \frac{1}{2})b, (n + \frac{1}{2})c\}$ , where  $k, m, n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . The point  $(\xi, \eta, \zeta)$  is reflected successively on the planes of this lattice to define a system of points  $\{ka + (-1)^k \xi, mb + (-1)^m \eta, nc + (-1)^n \zeta\}$ . One considers a unit point charge concentrated at each of these points, positive or negative as  $k + m + n$  is even or odd. Such a distribution corresponds to the distribution of ions in some crystals. It is desired to find the electrostatic potential  $\varphi(r)$  at a point  $(x, y, z)$  or  $\bar{r}$ , due to the lattice. In terms of exponential functions, this potential is:

$$\varphi(r) = \frac{1}{4\pi^2 abc} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left\{ e^{-\frac{\pi i k(x-\xi)}{a}} - e^{-\frac{\pi i k(x+\xi-a)}{a}} \right\} \cdot \left\{ e^{-\frac{\pi i m(y-\eta)}{b}} - e^{-\frac{\pi i m(y+\eta-b)}{b}} \right\} \left\{ e^{-\frac{\pi i n(z-\zeta)}{c}} - e^{-\frac{\pi i n(z+\zeta-c)}{c}} \right\} \cdot \frac{k^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2} + \frac{n^2}{c^2} \quad (1)$$

If the unit cell used is bounded by the planes  $x = 0, a/2$ ;  $y = 0, b/2$ ;  $z = 0, c/2$ , equation (1) assumes the more familiar form:

$$\varphi(r) = \frac{8}{\pi^2 abc} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \frac{k\pi x}{a} \sin \frac{k\pi \xi}{a} \sin \frac{m\pi y}{b} \sin \frac{m\pi \eta}{b} \sin \frac{n\pi z}{c} \sin \frac{n\pi \zeta}{c}}{\frac{k^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2} + \frac{n^2}{c^2}} \quad (2)$$

1) See foot note 2 on next page.



This potential function has been commonly used in the forms (1) and (2)<sup>1)</sup> But it has been definitely stated that the use of this expression has to be justified<sup>2)</sup>.

Following a suggestion of W. E. O. Maier, a proof of convergence of (1) has been worked out by treating the problem in a way similar to Riemann's treatment of the Green's function of a rectangular parallelepiped<sup>3)</sup>. This Green's function, which is equivalent to an electrostatic potential, is exactly expressed by:

$$\varphi(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{(-1)^{k+m+n}}{\sqrt{N(k, m, n; \xi, \eta, \zeta; x, y, z)}}, \quad (3)$$

where  $N = \{ka + (-1)^k \xi - x\}^2 + \{mb + (-1)^m \eta - y\}^2 + \{nc + (-1)^n \zeta - z\}^2$ . Let

$$\frac{1}{\sqrt{N(k+1)}} - \frac{1}{\sqrt{N(k)}} = \Delta k \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Then one obtains:

$$\varphi(r) = -\frac{1}{4\pi} \sum_{k=\pm 1, \pm 3, \dots}^{\infty} \sum_{m=\pm 1, \pm 3, \dots}^{\infty} \sum_{n=\pm 1, \pm 3, \dots}^{\infty} \Delta k \Delta m \Delta n \frac{1}{\sqrt{N(k, m, n)}}. \quad (4)$$

The general term in the summand is a triple difference, the upper limit of which may be evaluated. The expression for  $N$  is simplified by taking  $a = b = c = 1$ . By plotting  $\frac{1}{\sqrt{N}}$  as a continuous function of a variable  $n$ , one obtains a curve of the type shown in Fig. 1. Obviously:

$$\left| \frac{1}{\sqrt{N(n+1)}} - \frac{1}{\sqrt{N(n)}} \right| < \left| \frac{d}{dn} \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \right)_{(n)} \right|,$$

or

$$\left| \Delta n \frac{1}{\sqrt{N}} \right| < \frac{|n + (-1)^n \zeta - z|}{N^{3/4}}.$$

Two more differentiations extend this inequality to include  $k$  and  $m$ :

$$\left| \Delta k \Delta m \Delta n \frac{1}{\sqrt{N}} \right| < \frac{15|k + (-1)^k \xi - x| |m + (-1)^m \eta - y| |n + (-1)^n \zeta - z|}{N^{7/4}}$$

or, in the notation used in Courant and Hilbert<sup>3)</sup>:

$$\left| \Delta k \Delta m \Delta n \frac{1}{\sqrt{N}} \right| < \frac{(d_1 |k| + c_1)(d_2 |m| + c_2)(d_3 |n| + c_3)}{N^{7/4}},$$

1) Born, Enc. d. Math. Wiss. 5, Tl. 3, 714—733; Born, Optik (Springer, Berlin, 1933) 327—330.

2) Courant u. Hilbert, Methoden der Math. Phys. 1 (Springer, Berlin, 1931) 333. (First edition, 1924, 306.) The convergence of this sum has not yet been proved.

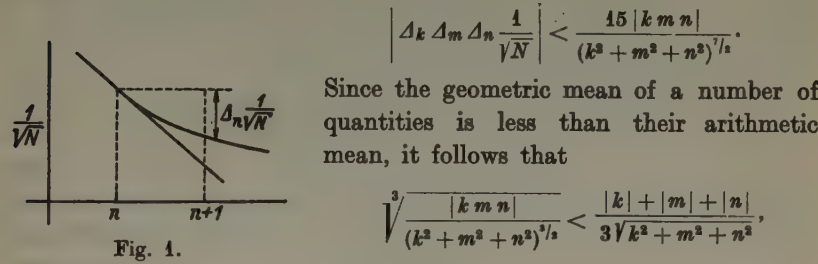
3) Courant u. Hilbert, Methoden der Math. Phys. 1, 328—333.

where

$$\begin{aligned}d_1 |k| &= 5 |k| + (-1)^k \xi \\d_2 |m| &= 3 |m| + (-1)^m \eta \\d_3 |n| &= |n| + (-1)^n \zeta\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}c_1 &= -5x \\c_2 &= -3y \\c_3 &= -z\end{aligned}$$

The rigor of the proof is not affected by considering a term with large values of  $k$ ,  $m$ , and  $n$ , so that:



or

$$\frac{1}{(k^2 + m^2 + n^2)^2} \frac{|k m n|}{(k^2 + m^2 + n^2)^{1/2}} < \frac{1}{(k^2 + m^2 + n^2)^2} \frac{(|k| + |m| + |n|)^3}{27 (k^2 + m^2 + n^2)^{1/2}}.$$

But

$$(k^2 + m^2 + n^2) < (|k| + |m| + |n|)^2 < 4 (k^2 + m^2 + n^2),$$

$$(k^2 + m^2 + n^2)^{3/2} < (|k| + |m| + |n|)^3 < 8 (k^2 + m^2 + n^2)^{3/2}.$$

Hence

$$\left| \Delta_k \Delta_m \Delta_n \frac{1}{\sqrt{N}} \right| < \frac{15 |k m n|}{(k^2 + m^2 + n^2)^{1/2}} < \frac{c}{(k^2 + m^2 + n^2)^2},$$

where

$$\frac{15}{27} < c < \frac{120}{27}.$$

Since the infinite sum of terms such as the third above is convergent, Riemann's proof established the convergence of (3) above.

By an extension of Riemann's line of reasoning one now proves the convergence of (1) and (2). First consider a sum  $S$  defined by:

$$S = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{(i)^{k+m+n}}{\sqrt{N}(k, m, n)}.$$

(5)

Then let

$$\Delta_k \frac{1}{\sqrt{N}} = \frac{1}{\sqrt{N}(k+2)} - \frac{1}{\sqrt{N}(k)}.$$

Hence

$$S = \sum_{k=\pm 2, \pm 6, \dots}^{\infty} \sum_{m=\pm 2, \pm 6, \dots}^{\infty} \sum_{n=\pm 2, \pm 6, \dots}^{\infty} \Delta k \Delta m \Delta n \frac{1}{\sqrt{N}} + \\ + i \sum_{k=-1, 3, 7, \dots}^{\infty} \sum_{m=-1, 3, 7, \dots}^{\infty} \sum_{n=-1, 3, 7, \dots}^{\infty} \Delta k \Delta m \Delta n \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

The sum  $S$  is convergent because the general term can be shown to be less than  $c^1 (k^2 + m^2 + n^2)^{-2}$ , and the infinite sum of such terms is convergent. This proof can be extended to a sum:

$$S' = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{(-1)^q (k+m+n)}{\sqrt{N}(k, m, n)}, \quad (6)$$

where  $q = l/2, l/4, l/8, \dots, l/2^p$  ( $l$  being any odd integer and  $p$  any positive integer). But  $l$  and  $p$  may be chosen so as to approximate any real rational or irrational number. By putting  $(-1)^q = e^{\pi i q}$  the convergent sum  $S'$  may be written

$$S' = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{e^{\pi i q} (k+m+n)}{\sqrt{N}(k, m, n)}. \quad (7)$$

For large values of  $k, m, n$  the quadratic terms in  $k, m$  and  $n$  predominate. Hence  $S'$  is equivalent to

$$S' = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{e^{\pi i q} (k+m+n)}{\sqrt{k^2 + m^2 + n^2}}. \quad (7')$$

A more rapidly convergent sum is obtained by squaring the denominator of each term in the summand:

$$S'' = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{e^{\pi i q} (k+m+n)}{k^2 + m^2 + n^2}. \quad (8)$$

However, (4), the electrostatic potential for a rhombic arrangement of lattice points consists of the sum of eight terms of this type. Hence the convergence of the potentials (1) and (2) is demonstrated.

I wish to thank Professor W. E. O. Maier for suggesting this problem and his help in the solution.

Physics Dept., Purdue University.

Received 3 March 1937.

# The Crystal Parameters of Osmium and Ruthenium at Different Temperatures.

By E. A. Owen and E. W. Roberts, M. Sc.,  
University College of North Wales, Bangor.

The parameters of the hexagonal lattices of osmium and ruthenium at different temperatures were deduced from spectra taken with a focussing camera mounted in an enclosure which could be evacuated. In a previous paper<sup>1)</sup> the coefficients of thermal expansion of these materials over a range of temperature expansion of these materials over a range of temperature from 20° C to 550° C were given but the parameters were only given at room temperature. In this paper are recorded the values of the parameters at intervals over the whole range of temperature investigated.

## 1. Osmium.

The purity of the material used was not less than 99,8 per cent. To remove the effect of cold work done in the preparation of the powder from the ingot, the powder was annealed for 5 hours at 1000° C. Nickel radiation was employed to take the X-ray spectra.

Table I. Lattice Parameters of Osmium.

Temp. ° C	Base Side (a) (Å)	Height (ac) (Å)	Axial Ratio (c)	Atomic Volume (Å <sup>3</sup> )
20	2.7298 <sub>0</sub>	4.3104	1.5790 <sub>1</sub>	13.908 <sub>0</sub>
50	2.7304 <sub>0</sub>	4.3111	1.5791 <sub>0</sub>	13.914 <sub>0</sub>
80	2.7304 <sub>5</sub>	4.3119	1.5791 <sub>9</sub>	13.920 <sub>0</sub>
100	2.7306 <sub>8</sub>	4.3125	1.5792 <sub>8</sub>	13.924 <sub>0</sub>
150	2.7312 <sub>7</sub>	4.3138	1.5794 <sub>1</sub>	13.934 <sub>3</sub>
200	2.7318 <sub>6</sub>	4.3152	1.5795 <sub>8</sub>	13.944 <sub>7</sub>
250	2.7325 <sub>0</sub>	4.3166	1.5797 <sub>3</sub>	13.955 <sub>6</sub>
300	2.7331 <sub>2</sub>	4.3180 <sub>5</sub>	1.5799 <sub>0</sub>	13.966 <sub>8</sub>
350	2.7337 <sub>8</sub>	4.3196	1.5800 <sub>8</sub>	13.978 <sub>5</sub>
400	2.7344 <sub>5</sub>	4.3211	1.5802 <sub>4</sub>	13.990 <sub>7</sub>
450	2.7351 <sub>7</sub>	4.3227	1.5804 <sub>1</sub>	14.003 <sub>0</sub>
500	2.7359 <sub>0</sub>	4.3244	1.5806 <sub>1</sub>	14.016 <sub>6</sub>
550	2.7366 <sub>8</sub>	4.3262	1.5808 <sub>3</sub>	14.031 <sub>0</sub>
600	2.7375 <sub>0</sub>	4.3280	1.5810 <sub>0</sub>	14.045 <sub>4</sub>

## 2. Ruthenium.

The ruthenium was chemically pure. Three hours annealing in vacuo at 1000° C sufficed to remove the distortion produced in the preparation

1) Philos. Mag. 22 (1936) 290.



of the powder. Both nickel and copper radiations were used to take the photographs.

Table II. Lattice Parameters of Ruthenium.

Temp. ° C	Base Side (a) (Å)	Height (ac) (Å)	Axial Ratio (c)	Atomic Volume (Å <sup>3</sup> )
20	2.6984 <sub>4</sub>	4.2730 <sub>5</sub>	1.5835 <sub>3</sub>	13.473 <sub>0</sub>
50	2.6989 <sub>5</sub>	4.2741 <sub>5</sub>	1.5836 <sub>3</sub>	13.481 <sub>5</sub>
80	2.6994 <sub>0</sub>	4.2753	1.5838 <sub>0</sub>	13.489 <sub>7</sub>
100	2.6997 <sub>1</sub>	4.2761	1.5839 <sub>0</sub>	13.495 <sub>4</sub>
150	2.7006 <sub>3</sub>	4.2780	1.5841 <sub>2</sub>	13.509 <sub>5</sub>
200	2.7013 <sub>8</sub>	4.2801	1.5844 <sub>1</sub>	13.524 <sub>6</sub>
250	2.7022 <sub>2</sub>	4.2821 <sub>5</sub>	1.5846 <sub>8</sub>	13.539 <sub>5</sub>
300	2.7031 <sub>0</sub>	4.2843	1.5849 <sub>6</sub>	13.555 <sub>5</sub>
350	2.7040 <sub>2</sub>	4.2865 <sub>5</sub>	1.5852 <sub>5</sub>	13.571 <sub>5</sub>
400	2.7049 <sub>5</sub>	4.2888	1.5855 <sub>4</sub>	13.588 <sub>0</sub>
450	2.7059 <sub>4</sub>	4.2911	1.5858 <sub>1</sub>	13.605 <sub>3</sub>
500	2.7069 <sub>0</sub>	4.2935	1.5861 <sub>2</sub>	13.622 <sub>3</sub>
550	2.7079 <sub>0</sub>	4.2959	1.5864 <sub>3</sub>	13.640 <sub>3</sub>
600	2.7089 <sub>7</sub>	4.2985	1.5867 <sub>7</sub>	13.658 <sub>3</sub>

From the values of the base side, and the height of the hexagonal unit cell and the atomic volume, were calculated respectively the coefficients of thermal expansion perpendicular and parallel to the hexagonal axis, and the mean linear coefficient of expansion. These are included in Table III.

Table III. Mean Coefficients of Thermal Expansion.

Temp. (° C)	Osmium			Ruthenium		
	$\alpha_{  } \times 10^6$	$\alpha_{\perp} \times 10^6$	Mean Linear Coef. $\times 10^6$	$\alpha_{  } \times 10^6$	$\alpha_{\perp} \times 10^6$	Mean Linear Coef. $\times 10^6$
50	5.8	4.0	4.8	8.8	5.9	6.9
150	6.2 <sub>5</sub>	4.3	5.0	9.3	6.1	7.2
250	6.6	4.6	5.3	9.8	6.4	7.6
350	7.1	4.9	5.7	10.5	6.8	8.0
450	7.6 <sub>3</sub>	5.3	6.2	11.0	7.2	8.4
550	8.3	5.8 <sub>5</sub>	6.9	11.7	7.6 <sub>5</sub>	8.8

It is estimated that the accuracy of the values of the coefficient of thermal expansion given in Table III is within  $\pm 4$  per cent.

Received, 14th March 1937.

# Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

## Experiments on the Range of Surface Forces.

By R. Stevenson Bradley in Leeds.

### Abstract.

The crystallisation of ammonium iodide has been studied on films of cellulose acetate and rubber deposited on mica. Normally the salt crystallises on mica with a regular tetrahedral pattern, but films of thickness greater than approximately  $10^{-5}$  cm. tend to destroy the pattern and the crystals revert to the irregularly arranged cubic form. It is concluded that a propagation of orientation occurs in the thin films.

In recent papers it was shown as a probable inference that the force at the surface of solids may be propagated outwards from the surface over distances large in comparison with molecular diameters<sup>1)</sup>. This propagation by means of polarisation implies a quasi-crystalline structure of adsorbed films, a result

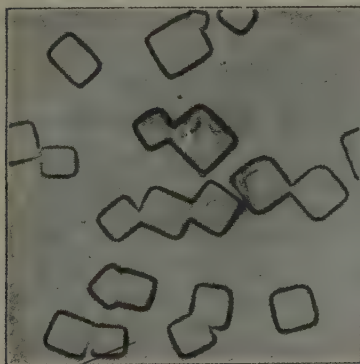


Fig. 1.

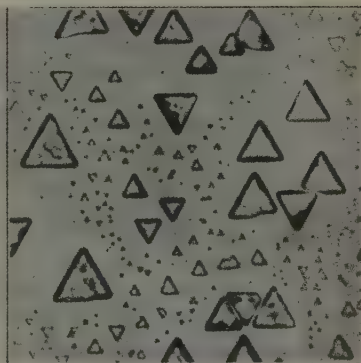


Fig. 2.

which is not in conflict with the work of Bastow and Bowden<sup>2)</sup>. These authors found no evidence for a long distance effect from the flow of a liquid between thin plates; however  $10^{-5}$  cm. was the smallest thickness with which they worked, and the rapid decay of orientation with distance from the surface implies that even with thicker films the rigidity will be very small. It is probable that the surface influence does not extend much over  $10^{-5}$  cm., and the variety of evidence published which suggests much greater distances is probably spurious, and dependent on errors in the apparatus, such as the presence of dust particles between smooth plates etc.<sup>3)</sup>.

1) J. 1936, S. 1467, 1799.

2) Proc. Roy. Soc. London A 151 (1935) 220.

3) Cf. Bastow and Bowden, Proc. Roy. Soc. London A 184 (1931) 404.

It has long been known that certain surfaces are capable of orienting crystals which have grown from solution, one of the most striking being the orientation of ammonium iodide on mica, discovered by Friedel. Ammonium iodide normally crystallises in cubes (fig. 1), but on mica a beautiful regular pattern of tetrahedra results (fig. 2). If now a film of some material which does not reproduce the mica pattern be first deposited on the mica, and then ammonium iodide be crystallised on this film, the possibility arises that a structure may be impressed on the film and the surface force be propagated through the film, so that ammonium iodide will show the regular pattern even when crystallised on the film. Experiments which show this effect are described below.

### Experimental.

Water does not wet mica very easily and it is not easy to get uniform deposits of crystals by evaporating a solution. This was therefore achieved in a reproducible manner by holding a mica sheet over a drop of ammonium iodide solution which had been dried up on a microscope cover slip placed on a hot platte. The salt vaporises and deposits a film on the mica, consisting of cubic crystals irregularly arranged, since crystal nuclei are formed in the

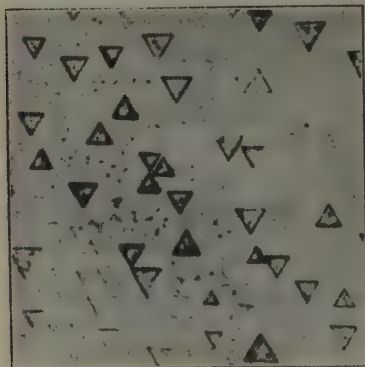


Fig. 3.

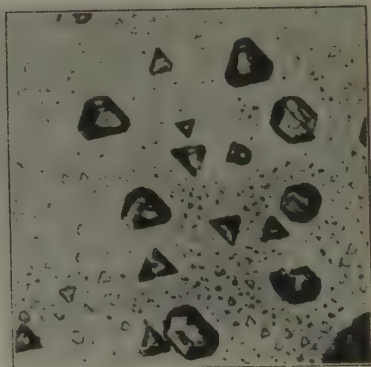


Fig. 4.

vapour phase and the surface forces are not strong enough to orient large crystals, although large crystals can grow from oriented nuclei. A few examples showed a tendency to form chains which followed a hexagonal pattern. The film of vaporised salt was then held by forceps in steam and instantly removed, when it dried up at once and formed an even crystalline deposit. Care was taken not to contaminate the mica in any way.

Sheets of freshly cleaved mica were then held in the vapour of stearic acid heated in a porcelain dish, whereby, from the work of Langmuir<sup>1</sup>) a unimolecular film is known to be acquired by the mica. In passing it may be noticed that such a film is easily weighable on a Kuhlmann balance, since 100 sq. cm. of film weigh  $2 \times 10^{-5}$  g.

1) J. Franklin Ind. 1934, p. 248, 143.

Crystals of ammonium iodide when formed on the stearic acid film were found to be regularly arranged, and the same result was obtained with films spread from a benzene solution and washed in benzene and with a film of cetyl alcohol formed by fusing the solid on mica and rolling the drop over the surface, which appeared untouched.

The heavy paraffins do not spread, but when the cohesion of the side chains is small enough, as with octane, a thin film showing interference colours is formed. Once again regular tetrahedral crystals of ammonium iodide were formed, but the paraffin film was not very permanent. Since this result suggests that comparatively thick films are necessary to destroy the orienting power of the mica, experiments were than tried with cellulose acetate. A dilute solution of cellulose acetate was made up in 62 c. c. of acetone, 15 c. c. of benzene, 4 c. c. of benzyl alcohol and 10 c. c. of ethyl alcohol. A drop of the solution was allowed to fall on a mica surface and the area of the dried film was determined by tracing on to squared paper; when the film was observed in a strong reflected light the edges shone up. From the drop number of the pipette and the density of the film the thickness could be computed. One drop of the dilute solution gave a film  $8 \times 10^{-6}$  cm. thick, and thicker films could be most easily formed by allowing a second drop to fall on the first film, when the second drop did not spread like the first but formed an exactly circular film the area of which could be at once computed from the radius.

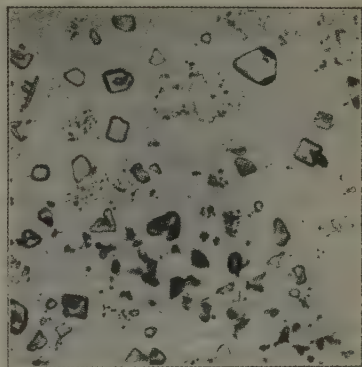


Fig. 5.

It was found that as the thickness of the film increased the crystals of ammonium iodide changed in appearance, from tetrahedral and regular to cubic and irregular, with hexagonal and dendritic forms as intermediates, as is clearly seen in the microphotographs. The thickness of the film in figs. 3–5 is respectively  $7.2 \times 10^{-6}$ ,  $1.25 \times 10^{-5}$ , and  $3.7 \times 10^{-5}$  cm. The magnification is 270. It is clear that the orienting influence extends to at least  $10^{-5}$  cm.

With rubber solutions similar results were obtained. A solution of rubber of positive spreading coefficient was made by dissolving 0.48 g. of commercial rubber solution in 10 c. c. of benzene and 7 c. c. of acetone. The commercial rubber was weighed between two pieces of thin mica to prevent evaporation. The rubber content, 0.043 g., was determined by allowing a known weight of rubber to evaporate on mica. Thin films were built up by allowing successive drops to spread, but could not be made uniform for thicknesses greater than approximately  $3 \times 10^{-5}$  cm. which gave an irregular arrangement of crystals, whereas a film  $2.4 \times 10^{-6}$  cm. thick gave a regular tetrahedral appearance. All thicknesses are of course mean values, since variations occur at the edges even if the rest of the film is uniform.



## Discussion.

It has been suggested that the results are due to the presence of micropores in the films, the pores being covered in thick films. Against this may be reasoned (a) one would not expect a regular distribution, as in fig. 3, in which all crystals are of the same type over a large area. One would have expected a mixture of irregularly arranged cubic crystals with the tetrahedra if the pore theory held good. (b) It is not clear how the pores could cause the growth of the perfectly tetrahedral forms of fig. 3, and at the same time the absence of pores cause the intermediate forms of fig. 4, which one would expect to be cubic on the pore theory. (c) A porous film of the correct thickness was prepared by placing a gold leaf of thickness  $4.1 \times 10^{-5}$  cm., as determined from the weight, on a sheet of mica, and then holding the gold leaf in a jet of steam. The gold at once adhered strongly to the mica, and when dried could not be peeled off but could only be removed by scraping. It is probable therefore that contact was made between the gold and the mica and that there was no air film between the two solids. Ammonium iodide was deposited as before, and was viewed by transmitted light, the gold being sufficiently thin to give a green transmission. No sign of orientation was observed, and the crystals were uniformly cubic, although pores were visible under the microscope in a strong light. This shows that it is necessary for the film to grow on the mica in order to transmit the orienting influence.

The capacity of a surface to induce crystallisation in a film on the surface is a general one. Thus Cochrane<sup>1</sup>) found that, except for zinc and cadmium, films of metals deposited on copper electrolytically followed the structure of the copper with films 60 Å thick. With thicker films, of 4000 Å, departures occurred. Mention may also be made of the orientation of  $PbCl_2$  and  $PbBr_2$  on mica<sup>2</sup>) and of  $NaNO_3$  on calcite.

The repetition of the pattern of the mica is naturally best with crystals of nearly the same lattice constants. The position of lowest potential energy corresponds with an orientation of the crystal nucleus in which the lattice points lie above those of the mica and hence a regular pattern is achieved. Ammonium iodide crystallises in the cubic system forming an  $NaCl$  lattice, and the dimensions of the unit cell are 7.244 Å. Mica forms hexagons with oxygen and silicon atoms alternating, and the linking of these together gives sheets which are separated by metal atoms. The spacing between the centres of hexagons, i. e. between the metallic atoms which separate the sheets, is 5.2 Å, which is very near the value of the edge of the smallest tetrahedron which can be cut from an ammonium iodide cubic crystal, viz. 5.14 Å. This explains how beautifully the salt follows the structure of the mica, and why the tetrahedra have bases pointing in opposite directions.

We may suppose that the mica induces a quasi-orientation in cellulose acetate, which is opposed to the natural habit of the solid. The latter is observed at sufficient distances, and the salt is not oriented. The transmission of orienting influence occurs as a propagation, not of course by direct action. With rubber a quasi-crystalline structure is similarly induced. We may

1) Proc. physic. Soc. 48 (1936) 723.

2) Royer, C. R. Acad. Sci. Paris 200 (1935) 567.

infer as a probable inference that similar effects may be possible with lubricating fluids. Direct experiment with these is difficult, since heavy paraffin does not spread, even after the addition of a little stearic acid to provide groups of positive spreading coefficient. Octane and heptane spread and gave interference fringes, but soon evaporated and left holes. Vaseline could be spread as a thick film by drawing mica horizontally over a molten film on glass, but such films were too thick to observe the tetrahedral form of the salt.

My thanks are due to Dr. Colvin of this Department for his assistance in taking the micro-photographs.

Department of Inorganic Chemistry. The University of Leeds.

Received 14th March 1937.

### A Note on "The Employment of contoured Graphs of Structure-Factor in Crystal Analysis."

By L. Chrobak, Kraków (Polen).

In a recent paper published under the above title in *Z. f. Krist.* 95, p. 323, Messrs. W. L. Bragg and H. Lipson show the advantages of using contoured graphs of "Structure-Factor" in the analysis of crystals.

The author who has been working with similar graphs since 1934 begs to observe, that a subdivision of a plane group must be made not only in case a space group presents axes or planes of symmetry which are neither perpendicular nor parallel to the plane of projection. In space groups  $S_4^{1-2}$ ,  $C_4^{1-6}$  and  $C_{4h}^{1-6}$  for projections upon a plane normal to one of the principal zone axes  $Ok\bar{l}$  or  $hOl$  at suitable setting there exist only axes or planes of symmetry perpendicular or parallel to the plane of projection. Yet the trigonometrical expressions of the Structure-Factor for the  $hOl$  or  $Ok\bar{l}$  orders of reflection of the above mentioned space groups contain all the three  $x$ ,  $y$ ,  $z$  coordinates of a typical atom of the group. A three-dimensional "graph" should therefore be required for representing the changes of the "Structure-Factor" unless the single symmetrical group of the three-dimensional structure is subdivided in subgroups, each of them containing only two of the parameters. The parameters  $x$ ,  $y$ ,  $z$  being kept fixed, the picture of the corresponding projection is incongruent with all of the seventeen "plane groups" characteristic of two-dimensional patterns as described in the paper referred to above, unless a subdivision is accepted.

The appearance of all three parameters in a projection seems to be a sufficient condition for the necessity of subdivision.

The reading of subdivisions, even by means of the handy graphs, is not too convenient, especially when the unit cell contains numerous atoms in general positions.

Kraków, Mineralogical Institute of the Jagellonian University.

Received 18 February 1937.

## Über Kristallographie und chemische Zusammensetzung von Lawsonit und Lievrit.

Von H. Strunz in Berlin.

Das Achsenverhältnis von Lievrit ist  $a : b : c = 0,666 : 1 : 0,443$  (Descloizeaux), dasjenige von Lawsonit ist  $a : b : c = 0,665 : 1 : 0,738$  (Ransome und Palache). Vollzieht man für Lawsonit die Transformation

$$a_{\text{neu}} = b_{\text{alt}} \quad b_{\text{neu}} = 2c_{\text{alt}} \quad c_{\text{neu}} = a_{\text{alt}},$$

so erhält man als neues Achsenverhältnis  $a : b : c = 0,677 : 1 : 0,450$ , welches demjenigen des Lievrit äußerst nahe kommt. Vergleicht man die Gitterkonstanten beider Mineralarten, wobei für Lawsonit die neue Aufstellung angenommen sei, so ist überraschend, daß diese fast einander gleich sind:

Lawsonit	$a = 8,85$	$b = 13,22$	$c = 5,87 \text{ \AA}^1)$
Lievrit	$a = 8,82$	$b = 13,07$	$c = 5,86 \text{ \AA}^2)$

Die für Lawsonit bekannten Kristallformen haben nach der neuen Aufstellung etwas vereinfachte Symbole; die frühere Fläche (221) ist jetzt Einheitsfläche:

Schaller und Hillebrand (1904—5) <sup>3)</sup>	neu
$b \ 010$	$a \ 100$
$c \ 001$	$b \ 010$
$m \ 110$	$m \ 101$
$d \ 011$	$d \ 120$
$e \ 041$	$e \ 210$
$r \ 221$	$r \ 111$
$s \ 331$	$s \ 323$

Die chemische Zusammensetzung von Lawsonit wird gelegentlich durch die Formel  $2H_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 1Al_2O_3 \cdot 1(Ca, Mg, Fe, Na_2, K_2)O$  zum Ausdruck gebracht. Nach dieser Schreibart wäre 1Ca mit 2Na oder K diadoch<sup>4)</sup>, d. h. es müßten an einzelnen Stellen des Gitters statt eines Ca-Ions mit dem Radius 1,06 Å zwei Na- oder K-Ionen mit dem Radius 0,93 bzw. 1,33 Å eintreten können. Die Annahme einer solchen Ersatzmöglichkeit würde voraussetzen, daß in der Struktur zur Aufnahme der überschüssigen Na- oder K-Ionen entweder von vornherein freie Hohlräume vorhanden sind, oder daß, wie es bei Lawsonit möglich wäre, ein Teil der  $H_2O$ -Moleküle fehlt.

Eine Neuberechnung der chemischen Formel nach einer vor kurzem

1) Nach Goßner, B., und Mußgnug, F., Zbl. Mineral., Geol., Paläont. A. 1931, S. 422.

2) Goßner, B., und Reichel, Ch., Zbl. Mineral., Geol., Paläont. A. 1932, S. 225; Kokkoros, P., Naturwiss. 24 (1936) 649.

3) Schaller, W. T., und Hillebrand, W. F., im Atlas der Kristallformen von V. Goldschmidt, Bd. V, Heidelberg 1918.

4) Strunz, H., Z. Kristallogr. 96 (1937) 7.

mitgeteilten Methode<sup>1)</sup> ergibt in Übereinstimmung mit einer früheren Untersuchung durch B. Goßner und F. Mußgnug<sup>2)</sup>, daß in der Elementarzelle 40 O vorhanden sind. Die genaue Berechnung mit Hilfe der von Schürmann<sup>3)</sup> mitgeteilten Analyse und Dichte sowie der von Goßner und Mußgnug<sup>2)</sup> bestimmten Gitterkonstanten ergibt 40,4 O. Die unter Bezugnahme auf 40 O berechnete Menge der Kationen pro Elementarzelle (Tabelle I, Analyse 1) führt zu der Formel  $[Si_8Al_8O_{32}]Ca_4 \cdot 8H_2O = 4 \times [Si_2Al_2O_8]Ca \cdot 2H_2O$ , Ca wird teilweise durch andere Kationen ersetzt, und zwar je 1 Ca durch nur 1 Mg, Na oder K; denn die Gesamtmenge der (Ca + Mg + Na + K)-Ionen (= 4,06) kommt der theoretischen Menge 4 so nahe, daß die Abweichung allein durch die nicht absolute Genauigkeit analytischer Methoden bedingt sein kann. Über den Valenzausgleich, der beim Ersatz von 1 Ca durch 1 Na oder K stattfinden muß, kann auf Grund der vorliegenden Analyse nichts ausgesagt werden.

Das Verhältnis von (Si + Al):O ist gleich 1:2, so daß die Struktur wahrscheinlich aus einem Fachwerk von (Si, Al)O<sub>4</sub>-Tetraedern besteht, in dessen Hohlräumen Ca und H<sub>2</sub>O eingelagert sind. Um über die Rolle der Alkalien im Lawsonit Näheres erfahren zu können, stehen zwei weitere Analysen von Na- und K-haltigem Lawsonit zur Verfügung (Tabelle I, Analysen 2 und 3). Nach Analyse 2 ist die Menge der (Ca, Mg, Na)-Ionen pro Elementarzelle deutlich größer als 4; gleichzeitig ist die Zahl der H<sub>2</sub>O-Moleküle kleiner als 8, und zwar gerade um so viel, daß für die überschüssigen (Ca, Mg, Na)-Ionen Plätze frei werden. Das Gleiche, allerdings in

Tabelle I. Lawsonit, Inhalt der Elementarzelle, berechnet auf 40 O.

	1.		2.		3.
Si	7,93	8,00	8,04	8,04	8,07
Al	0,07		7,97	8,01	7,75
Fe <sup>3+</sup>	7,98				
Ti	0,08	8,17	0,04		0,14
Fe <sup>2+</sup>	0,11		—		0,07
Mg	0,06		—		0,02
Mn	0,10	4,06	0,07	4,29	0,05
Ca	Spur		—		—
Na	3,62		4,07		3,94
K	0,21	8,04 (H <sub>2</sub> O + F)	0,15		0,03
H	0,07		—		0,06
F	15,81		15,40	7,70 H <sub>2</sub> O	15,69
	0,14				7,85 H <sub>2</sub> O

- 1) L. von Santa Clara (Cuba), anal. W. v. Tongeren, bei Schürmann<sup>3)</sup>.
- 2) L. von Rocca Niera (Italien), Zambonini, F., Z. Kristallogr. **42** (1907) 60.
- 3) L. von Marin County (U.S.A.), Schaller, W. T. und Hillebrand, W. F., Z. Kristallogr. **42** (1907) 292.

1) Strunz, H., Z. Kristallogr. **95** (1936) 1.

2) loc. cit.

3) Schürmann, H. M. E., Zbl. Mineral. Geol. Paläont. A. 1936, S. 245.



geringerem Ausmaße, gilt auch für Analyse 3. Es könnten sich also Alkali- (und Erdalkali)-Ionen an Gitterplätzen befinden, die eigentlich dem  $H_2O$  gehören. Es liegt nahe, an den Ersatz von  $2H_2O$  durch  $1Na(OH)$  zu denken, das sind zwei elektrisch neutrale Partikelgruppen von ungefähr gleicher Raumbeanspruchung; allerdings kann hierüber auf Grund der vorliegenden Analysen nichts Bestimmtes ausgesagt werden.

Die chemische Formel des Lievrit ist nach Groth und Mieleitner  $[SiO_4]_2[Fe^{3+}OH](Fe^{2+}, Mn)_2Ca^{1+}$ . Auf Grund der Gleichheit der Gitterkonstanten von Lawsonit und Lievrit liegt die Annahme nahe, daß diese beiden Mineralarten ähnliche Sauerstoffpackung oder sogar analoge Strukturen aufweisen. Bei letzterer Annahme sollte Lievrit analog dem Lawsonit eine Fachwerkstruktur mit  $(Si, Fe)O_4$ -Tetraedern besitzen mit der zugehörigen Formel  $[Si_2Fe_2^{3+}O_8]CaFe^{3+}OH$ , wobei sich  $Fe^{2+}$  an Stelle von  $Al$  des Lawsonit und  $(CaFe^{3+}OH)$  an Stelle von  $(Ca \cdot 2H_2O)$  befinden würde. Wie weit sich die Verschiedenheit der Raumgruppenzugehörigkeit (Lawsonit  $D_{2h}^{17}$ , Lievrit  $D_{2h}^{19}$ )<sup>2)</sup> mit einer strukturellen Analogie vereinbaren ließe, ist gegenwärtig nicht zu entscheiden. Die optischen und morphologischen Eigenschaften würden mit einer engen strukturellen Verwandtschaft nicht in Widerspruch stehen.

Die chemische Zusammensetzung von Lawsonit entspricht derjenigen von Anorthit + Wasser, Lawsonit kann also, ebenso wie Gismondin  $[Si_2Al_2O_8]Ca \cdot 3H_2O$ , als Anorthit-Hydrat aufgefaßt werden. Daß möglicherweise zwischen Lawsonit und den Feldspäten, speziell Anorthit, nicht nur eine chemische, sondern auch eine strukturelle Verwandtschaft besteht, zeigt die Ähnlichkeit ihrer Gitterkonstanten  $a$  und  $b$  (Tabelle II).

Tabelle II.

	chemische Formel	a	b	c (in Å)	a:b:c	$\beta$
Lawsonit	$[Si_2Al_2O_8]Ca \cdot 2H_2O$	8,85	13,22	5,87 <sup>3)</sup>	0,669:1:0,444;	90°
Lievrit	$[Si_2Fe_2^{3+}O_8]Ca \cdot Fe_2^{3+}OH$	8,82	13,07	5,86 <sup>3)</sup>	0,675:1:0,448;	90°
Orthoklas	$[Si_2AlO_8]K$	8,61	13,07	7,26 <sup>3)</sup>	0,659:1:0,555;	116° 3'
Anorthit	$[Si_2Al_2O_8]Ca$	8,21	12,95	$2 \times 7,08^4)$	0,634:1:1,093;	115° 56'

### Zusammenfassung.

Lawsonit und Lievrit haben trotz ihrer typisch verschiedenen chemischen Zusammensetzung gleiche Gitterkonstanten; möglicherweise ist Lawsonit auch mit den Feldspäten verwandt. Für Lawsonit erfolgte eine neue Berechnung der chemischen Formel und eine Erklärung des auftretenden Atomersatzes; außerdem wurde zweckmäßigerweise eine neue kristallographische Orientierung angenommen.

1) Groth, P., und Mieleitner, K., Mineralogische Tabellen, 1921.

2) Nach Goßner, B., und Mitarbeitern, loc. cit.

3) Schiebold, E., Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. A. 64 (1931) 251.

4) Taylor, W. H., Darbyshire, J. A., und Strunz, H., Z. Kristallogr. 87 (1934) 479.

Eingegangen, 1. März 1937.

## Bücherbesprechung.

**G. Sachs, Spanlose Formung der Metalle. Eigenspannungen in Metallen.**  
Handbuch der Metallphysik, herausgegeben von G. Masing. Band III/1.  
Leipzig: Akademische Verlagsanstalt m. b. H. 1937. 228 S., 181 Abb.,  
brosch. RM. 22.—

Der Teil »Spanlose Formung der Metalle« nimmt mit 176 Seiten den Hauptteil der ersten Lieferung des dritten Bandes des Handbuches der Metallphysik ein. Eine allgemeine Einführung behandelt die theoretischen Grundlagen und die experimentellen Verfahren: Fließbedingung, Verformungen und Spannungen, Fließkurve, Geschwindigkeitseinfluß, Versuchsverfahren zur Ermittlung von Spannungen und Verformungen, Kraft- und Arbeitsbedarf. Anschließend erfolgt die Darstellung der Einzelvorgänge: Pressen und Schmieden, Walzen, Ziehen, wobei mechanische, physikalische und technologische Gesichtspunkte sich in der gelungenen Darstellung zu einem Ganzen fügen. Eine Liste über das benutzte Schrifttum umfaßt 547 Nummern und vermittelt in zuverlässiger Form den Kontakt zwischen Handbuch und Spezialuntersuchung. Auf 52 Seiten werden schließlich die mannigfaltigen Probleme besprochen, welche sich um das Thema »Eigenspannungen in Metallen« gruppieren, auch hier unter erfreulich vollständiger Berücksichtigung der Originalliteratur. Die Bedeutung des vorliegenden neuen Teils des Masingschen Handbuches für den Kristallographen liegt in der glücklichen Mittelstellung, welche derselbe zwischen Praxis und Forschung einnimmt. Bei der Anwendung kristallographischer und metallphysikalischer Fragen auf die Technik plötzlich in die Welt der Praxis gestellt, wird der Kristallograph mit Gewinn in dem besprochenen Sachsschen Buche einen Ratgeber suchen.

Brandenberger.

**Halla, F., Mark, H., Röntgenographische Untersuchung von Kristallen.**  
Joh. Ambr. Barth, Leipzig 1937. 15 u. 354 Seiten. Preis brosch. RM. 28.—,  
geb. RM. 30.—.

Dies Buch ist nicht als Lehrbuch, sondern als Nachschlagebuch für Strukturforscher zu bezeichnen, als „Kohlrausch“ der Methoden fürs Laboratorium. Es setzt voraus, daß der Benutzer in großen Zügen weiß, worum es sich handelt und vermittelt ihm dann, seien es Erinnerungsbilder in Gestalt von Definitionen und Formeln, seien es Einzelheiten durch halbschematische Zeichnungen und Kurven oder schließlich gute Gedanken durch Literaturhinweise. Wie ernst diese letzte Aufgabe genommen wurde, wird durch die Liste von 895 Arbeiten bezeugt, von denen die meisten mehrfach im Text herangezogen werden.

Der Halla-Marksche Leitfaden durchstreift mit großer Straffheit das ganze weitverzweigte Gebiet, das für den Strukturforscher wichtig ist: Kap. I Röntgenstrahlen (Erzeugung, Nachweis, Zubehör); Kap. II Röntgenspektroskopie und röntgenchemische Analyse; Kap. III Kristallgeometrie (Projektionen, Transformationen, rez. Gitter); Kap. IV Röntgenverfahren (Drehkristall-, Konvergenz- (Kratky-), Goniometer-, Pulver- und Laueverfahren); Kap. V Intensitäten („innere“ und „äußere“ Intensitätsfaktoren,

integrales Reflexionsvermögen); Kap. VI Parameterbestimmung aus Intensitäten, Fourieranalyse; Kap. VII und VIII Textur- und Kristallgrößenbestimmung.

Man erkennt an dem Buch die wohlthuende Entlastung, die für dies und ähnliche Werke das Erscheinen der Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen gebracht hat, wodurch es möglich war, die weitläufige Wiederholung der Ergebnisse der mathematischen Strukturtheorie, der physikalischen Tabellen über Wellenlängen, Absorption, Atomfaktoren u. a. m. zu unterdrücken und den wertvollen Raum mit weniger festgelegtem Inhalt auszufüllen.

Der am schwersten darzustellende Teil ist begreiflicherweise die Intensitätsverwertung zur Bestimmung von Parametern gewesen. Die Verff. setzen sie an Beispielen auseinander, von denen das über Gallium durch unvollständige Erklärung oder Druckfehler entstellt ist. Ein anderes Beispiel, anschließend an die Strukturbestimmung von Gips durch Onorato, ist trotz einer richtigstellenden Anmerkung insofern unbefriedigend, als aus dieser nicht hervorgeht, wodurch die Ableitung Onoratos tatsächlich hinfällig wird.

Während ein Lehrbuch den Zweck hat, das Eindringen in ein Gebiet ohne Rückgreifen auf die Originalarbeiten zu ermöglichen, ist dies von einem „Kohlrausch“ nicht zu erwarten; trotzdem öffnet auch das Halla-Marksche Werk einen Weg zum vertieften Kennenlernen seines Gebietes durch seine straffe Disposition und die sorgfältigen Hinweise auf methodisch wichtige Originalarbeiten. — Man kann dem mit großer Sachkenntnis und mit großer Durchdringungskraft geschriebenen Buch eine weite Verbreitung wünschen.

Ewald.

Mie, G., **Die Denkweise der Physik** und ihr Einfluß auf die geistige Einstellung des heutigen Menschen. F. Enke, Stuttgart. 1937. 37 Seiten, Preis brosch. RM. 4.—.

Der Vortrag, den der tiefeschürfende Physiker 1936 vor der Lutherakademie gehalten hat, setzt sich mit dem Verhältnis der religiösen zur naturwissenschaftlichen Denkweise, und zwar insbesondere mit der Definition und Einordnung des Wunders auseinander.

Ewald.

Buchwald, E., **Einführung in die Kristalloptik**. Dritte Auflage. Sammlg. Göschen, Bd. 649, 1937. 434 Seiten, Preis geb. RM. 4.62.

Der Verfasser dieses Buches gehört zu den Physikern, die sich an dem Ebenmaß der kristalloptischen Gesetze und Erscheinungen berauschen können. Von innerem Schwung getragen bringt seine kleine leichtverständliche Einführung dem Leser, der einige allgemein-optische Grundlagen besitzt, die wichtigsten Besonderheiten der ein- und zweiachsigen, drehenden und nichtdrehenden Kristalle bei. — Gegenüber der früheren (1. und 2.) Auflage ist das Büchlein erheblich umgearbeitet worden, in der Richtung einer weiteren Betonung des Grundsätzlichen und Theoretischen. Dieser Tendenz fiel leider manche in ihrer Anschaulichkeit eindrucksvolle Ausführung und Figur zum Opfer, die speziellere Dinge erläuterte. Doch begrüßt man den



neuen Abschnitt von 20 Seiten, der der einfachen Erklärung des Grundphänomens aller Kristalloptik, nämlich der Entstehung des Brechungsindex, der Doppelbrechung und der Drehung auf elektronentheoretischer Grundlage gewidmet ist. Ewald.

Nikitin, W., **Die Fedorow-Methode**. Gebrüder Bornträger, Berlin 1936. 109 S. m. 41 Abb. und 7 Tafeln. Preis broschiert RM 12.40.

In den letzten zwei Jahrzehnten hat sich die erstmals von Fedorow eingeführte mikroskopische Mineraluntersuchung mit dem Drehtisch, kurz Fedorow-Methode genannt, mehr und mehr eingebürgert. Es ist darum verdienstvoll, wenn W. W. Nikitin, einer der nächsten Mitarbeiter Fedorows, jetzt Professor in Ljubljana-Laibach (Jugoslawien), die von der russischen Schule ausgearbeiteten und angewandten Methoden in deutscher Sprache zusammenstellt, wodurch die bekannten Bücher von Berek und von Reinhard keineswegs überflüssig gemacht werden sollen. Auf einen kurzen historischen Überblick folgt eine ausführliche Beschreibung der Apparatur und ihrer Handhabung; der Beschreibung wird das Theodolitmikroskop (Fuess) zugrunde gelegt, doch werden auch die aufsetzbaren Drehtische (Leitz, Bausch und Lomb) besprochen. Dann wird die Einmessung der Indikatrix und die Konstruktion des Stereogramms sowie die Untersuchung der Dispersion beschrieben. Weiter werden besprochen: Bestimmung der mittleren Lichtbrechung mit Hilfe der Totalreflexion an Spaltrissen, Bestimmung der Doppelbrechung, sowie indirekte Methoden zur Bestimmung von Doppelbrechung und Achsenwinkel (besonders die Boldyrewschen Diagramme). Ein weiteres Kapitel betrifft die gegenseitige Lage von optischen und geometrischen Kristallelementen und den daraus zu erschließenden Symmetriecharakter. In einem letzten Kapitel wird die Untersuchung der Feldspäte mit Hilfe der Fedorow-Methode dargestellt. Es werden zwei Diagramme gegeben, die sowohl für Plagioklase wie auch für Kalifeldspäte die Lage der morphologischen Bezugselemente (Spaltrisse, Zwillingsflächen) bei festen optischen Vektoren angeben; das eine Diagramm enthält die Pole der Bezugsflächen und die durch sie bestimmten Migrationskurven in üblicher Weise im Innern des Grundkreises der stereographischen Projektion; im zweiten (farbigen) Diagramm sind Pole und Migrationskurven in einen Oktanten projiziert. Die Bestimmung erfolgt in der Regel unter Verwendung der Koordinaten in bezug auf die Indikatrixachsen; doch wird auch die Anwendung des Wulffschen Netzes nach Reinhard besprochen. — Zu bedauern ist der hohe Preis des Werkes. Streckeisen.

---



## Autorenregister zu Band 96.

- Banerjee, S., and Guba, A. C. 407—440.  
 Bannister, F. A. 201—202.  
 Berek, M. 357—364.  
 Bloom, M. C. and Buerger, M. J. 365  
 bis 375.  
 Bloom, M. C., siehe Buerger, M. J.  
 Boas, W. 214—224.  
 Bradley, A. J. and Lee, S. S. 20—57.  
 Bradley, R. St. 499—503.  
 Bradley, W. F., siehe Clark, G. L.  
 Buerger, M. J., and Bloom, M. C. 482  
 bis 200.  
 Buerger, M. J., siehe Bloom, M. C.  
 Büsser, W., und Gallitelli, P. 376—380.  
  
 Clark, G. L., Grim, R. E., and Bradley,  
 W. F. 322—324.  
 Clark, G. L., Riecken, F. F. and Rey-  
 nolds, D. H. 273—286.  
 Chrobak, L. 503.  
  
 Ernst, E. 38—77.  
  
 Gallitelli, P., siehe Büsser, W.  
 Ganguli, A. 225—227.  
 Gaskell, T. F. 203—213.  
 v. Glizczynski, S., und Stoicovici, E.  
 389—395.  
 Gossner, B. 384—384, 488—492.  
 Greenwood, G. 84—84.  
 Grim, R. E., siehe Clark, G. L.  
 Guba, A. C., siehe Banerjee, S.  
  
 Haag, F. 78—80.  
 Heritsch, H. 249—272, 337—356.  
 Hicks, V., siehe Hull, R. B.  
 Huber, K. 287—310.  
 Huggins, M. L. 384—385.  
 Hull, R. B., and Hicks, V. 314—321.  
  
 Johnson, V. A. 493—496.  
  
 Klasens, H. A., Perdok, W. G., und  
 Terpstra, P. 227—230.  
 Kleber, W. 386—389.  
 Kokkoros, P. 417—434.  
 Kraus, O. 330—335.  
  
 Lee, S. S., siehe Bradley, A. J.  
  
 Minder, W. 15—19.  
 Müller J. 466—480.  
  
 Nieuwenkamp, W. 454—458.  
 Niggli, P. 89—106.  
  
 Owen, E. A., and Roberts, E. W. 497  
 bis 498.  
  
 Pauling, L., and Sherman, J. 484—487.  
 Perdok, W. G., siehe Klasens, H. A.  
 Perutz, M. 328—329.  
  
 Reynolds, D. H., siehe Clark, G. L.  
 Riecken, F. F., siehe Clark, G. L.  
 Riewe, K.-H. 85—86.  
 Rix, W. 455—481.  
 Roberts, E. W., siehe Owen, E. A.  
  
 Seifert, H. 444—449.  
 Sherman, J., siehe Pauling, L.  
 Stoicovici, E., siehe v. Glizczynski, S.  
 Strunz, H. 7—14, 504—506.  
  
 Taylor, W. H. 450—454.  
 Terpstra, P., siehe Klasens, H. A.  
 Tokody, L. 325—328.  
  
 Wells, A. F. 435—453.  
 West, C. D. 459—465.  
  
 Yü, S. H. 4—6.

**Verzeichnis der Autoren deren Bücher in Band 96  
besprochen worden sind.**

Bretscher, E. 396.	Mie, G. 508.
Buchwald, E. 508—509.	Nikitin, W. 509.
Glocker, R. 395—396.	Philipp, K. 336.
Halla, F., und Mark, H. 507—508.	Sachs, G. 507.
Lonsdale, K. 87—88.	v. Weizsäcker, C. F. 231.
Mark, H., siehe Halla, F.	

## Sachregister zu Band 96.

(Verzeichnis der behandelten Kristallarten.)

### A.

Adamin 417—434.  
 $AlHSiW_{12}O_{40} \cdot 20H_2O$  332.  
 $Al(PO_3)_3$  481—487.  
 Alunit 489—492.  
 Arsenopyrit 384—385.  
 $AsJ_3 \cdot 3S_8$  459—465.  
 Au 214—224.  
 Axinit 249—272, 337—356.

### B.

Beidellit 273—286.  
 Bentonit 273—286.  
 Biotit 89—106, 273—286.  
 Braggit 201—202, 203—213.

### C.

$CaJ_2O_6$  381—384.  
 Calcit 273—286.  
 $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  376—380.  
 Cerussit 325—328.  
 $CHJ_3 \cdot 3S_8$  459—465.  
 Covellin 389—395.  
 $Cr_2Al$  20—37.  
 $Cr_5Al_8$  20—37.  
 Cristobalit 454—458.  
 $Cs_3FeF_6$  15—19.  
 Cu 287—310.

### F.

$FeHSiW_{12}O_{40} \cdot 20H_2O$  330—335.

### G.

Gips 488—492.  
 Glimmer 89—106, 273—286, 322—324.

### H.

Halloysit 273—286.  
 Hamliniit 489—492.

### I.

Indianit 273—286.

### K.

Kaolinit 273—286, 322—324.  
 $KClO_3$  111—149.  
 $K_3FeF_6$  15—19.  
 $K_2J_2O_6$  381—384.  
 $KMnO_4$  111—149.

### L.

Lawsonit 504—506.  
 Lepidolith 89—106.  
 Lepidomelan 89—106.  
 Lievrit 504—506.  
 $Li_3FeF_6$  15—19.  
 Loellingit 384—385.

### M.

Manganophyll 89—106.  
 Markasit 384—385.  
 Merkaptide 435—450.  
 Montmorillonit 273—286.  
 Muskowit 89—106, 273—286, 322—324.

### N.

$NaCl$  38—77.  
 $Na_3FeF_6$  15—19.  
 $NH_4J$  499—503.  
 $NH_4 \cdot N_3$  386—389.  
 $Ni(CH_3 \cdot COO)_2 \cdot 4H_2O$  319—321.

## O.

*Os* 497—498.

## P.

Paragonit 89—106.

*PdS* 203—213.

Pharmakolith 488—492.

Phlogopit 89—105.

Pikrinsäure 81—84.

## Q.

Quarz 273—286.

Quecksilber-*n*-alkyl-merkaptide 435  
bis 450.

## R.

*Rb<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub>* 15—19.

Roscoelith 89—105.

*Ru* 497—498.

## S.

*S* 171—181.

Salol 155—181.

*Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* 365—375.

*Sr(COO)<sub>2</sub>* 227—230.

## T.

Tilasit 7—14.

Titanit 7—14.

Triphenylen 107—110.

## Z.

Zinkblende 389—395.

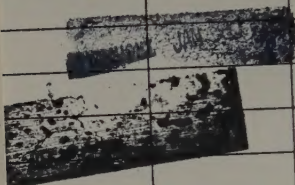
Zinnwaldit 89—106.





# DATE DUE

WYOMING JAN 19 73



GAYLORD

PRINTED IN U.S.A.